

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Сибирский федеральный университет»

Подалова О.П., Лямкина Н.Э.

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

Учебное пособие

Красноярск 2007

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ	2
1.1. Основные этапы развития спектроскопии. Историческая справка	2
1.2. Деление спектроскопии по свойствам излучения	5
1.3. Измеряемые величины в спектроскопии	6
1.4. Единицы измерения в спектроскопии	7
2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СПЕКТРОСКОПИИ	10
2.1. Теория атома Бора и уровни энергии в атоме	10
2.1.1. Модель водородоподобного атома по Бору	10
2.1.2. Уровни энергии и спектр атома водорода	15
2.1.3. Невырожденные и вырожденные уровни энергии	19
2.1.4. Значения физических величин в стационарных состояниях	20
2.2. Вероятности переходов	22
2.2.1. Спонтанные и вынужденные переходы	22
2.2.2. Время жизни возбужденных состояний	27
2.2.3. Дипольное излучение. Вероятность спонтанного перехода	31
2.2.4. Силы осцилляторов	36
2.3. Интенсивности в спектрах	41
2.3.1. Мощности испускания и поглощения и населенности уровней	41
2.3.2. Основные законы равновесного излучения	45
2.3.3. Коэффициенты поглощения и определение вероятностей переходов по поглощению спектральных линий	50
2.3.4. Неравновесные спектры испускания и их интенсивности	53
2.4. Моменты количества движения	56
2.4.1. Магнитный момент и его связь с механическим моментом	56
2.4.2. Правила сложения моментов количества движения	62
2.5. Ширина спектральных линий	65
2.5.1. Естественная ширина уровней энергии и спектральных линий	65
2.5.2. Уширение спектральных линий, обусловленное тепловым движением и взаимодействием частиц	70
2.5.3. Контуры спектральных линий при однородном и неоднородном уширении	75

3. АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	78
3.1. Спектры атома водорода и водородоподобных ионов	78
3.1.1. Квантовые числа одноэлектронного атома и степень вырождения его уровней	78
3.1.2. Характеристика стационарных состояний одноэлектронного атома	86
3.1.3. Векторная модель одноэлектронного атома. Символическое обозначение атомных состояний	94
3.1.4. Правила отбора	97
3.1.5. Тонкая структура уровней энергии и спектральных линий атома водорода	101
3.2. Электронные оболочки атомов и периодическая система элементов	107
3.2.1. Квантовые числа в сложном атоме и принцип Паули	107
3.2.2. Электронные слои и оболочки и их заполнение	114
3.2.3. Свойства элементов с заполненными и незаполненными оболочками	116
3.2.4. Типы спектров различных элементов	118
3.3. Основы общей систематики спектров	119
3.3.1. Векторная модель многоэлектронного атома. Сложение орбитальных и спиновых моментов и типы связи	119
3.3.2. Общая характеристика нормальной связи	125
3.3.3. Мультиплетное расщепление	130
3.3.4. Термы конфигураций, состоящих из неэквивалентных и эквивалентных электронов	132
3.4. Спектры атомов с одним внешним s-электроном	136
3.4.1. Спектры атомов щелочных металлов	136
3.4.2. Дублетная структура атомов щелочных металлов	141
3.5. Спектры атомов с двумя внешними s-электронами	145
3.5.1. Общая характеристика спектров атомов (щелочноземельные элементы)	145
3.5.2. Спектр атома гелия	147
3.5.3. Спектр атома ртути	149
3.6. Влияние на атомные спектры внешнего магнитного поля	153
3.6.1. Полный механический и магнитный моменты атома	153

3.6.2. Общая картина зеемановского расщепления спектральных линий. Простой и сложный эффекты Зеемана	156
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	163
4.1 Виды движения в молекулах и типы молекулярных спектров	163
4.1.1. Порядок величины электронной, колебательной и вращательной энергии	163
4.1.2. Зависимость электронной энергии молекулы от расстояния между ядрами. Двухатомные молекулы	167
4.2. Вращение молекул и вращательные спектры линейных молекул	172
4.3. Колебания двухатомных молекул	176
4.3.1. Гармонические колебания молекулы	176
4.3.1. Гармонические колебания молекулы	179
4.3.3. Ангармоничность колебаний и схождение колебательных уровней к границе диссоциации	182
4.3.4. Колебательно-вращательные спектры	185
4.4. Электронные спектры двухатомных молекул	189
4.4.1. Классификация электронных состояний двухатомных молекул и правила отбора	189
4.4.2. Колебательная структура электронных переходов	196
4.4.3. Относительные интенсивности электронно-колебательных полос. Принцип Франка-Кондона	198
4.4.4. Вращательная структура электронных переходов	201

1. ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Основные этапы развития спектроскопии.

Историческая справка.

Развитие спектроскопии, раздела физики, посвященного изучению спектров электромагнитного излучения, можно разделить на два периода: первый с открытия Ньютоном в 1666 г. разложения белого солнечного света в спектр с помощью трехгранной призмы до введения Бором в 1913 г. квантовых представлений, второй период – с 1913 г. по настоящее время.

В первый период спектроскопические исследования носили чисто эмпирический характер и представляли собой регистрацию и систематику спектров всевозможных веществ при разнообразных способах возбуждения

Огромное значение в развитии спектроскопии имело открытие дискретных спектров поглощения и испускания. Первооткрывателем их был Волластон, впервые наблюдавший (1802 г.) резкие темные линии в солнечном спектре. Однако он рассматривал их как «границы цветов». Основная заслуга открытия дискретных спектров принадлежит Фраунгоферу, который в 1814 г. обнаружил много сотен темных линий на фоне непрерывного солнечного спектра – линий поглощения, получивших название фраунгоферовых. Фраунгофер впервые применил в спектральном приборе дифракционную решетку (300 *штрихов/мм*), что позволило ему с большой точностью измерить длины волн этих линий.

Одной из важных вех развития спектроскопии были исследования Кирхгофа и Бунзена (1859-1860 г.г.), установивших соотношения, свидетельствующие о тесной связи между спектрами испускания и поглощения и химическими свойствами атомов, что легло в основу спектрального анализа. В короткой заметке, содержащей всего две страницы, которую Кирхгоф написал в 1859г., содержалось сразу четыре открытия:

- у каждого элемента есть свой линейный спектр, то есть строго определенный набор линий;
- эти линии можно использовать для анализа состава веществ не только на Земле, но и на звездах;
- Солнце состоит из горячего ядра и сравнительно холодной атмосферы раскаленных газов;
- на солнце есть натрий.

За последующие полвека – с 1859 г. по 1913 г. – было исследовано очень большое число спектров самых разнообразных веществ – линейчатых спектров, которые оказались принадлежащими атомам, и полосатых спектров, принадлежащим молекулам.

Однако весь этот обширный фактический материал представлял собой бессистемное собрание разрозненных данных, без объединяющей теоретической концепции и интерпретации даже самого простого линейчатого спектра.

Первые успехи на пути установления закономерностей в расположении линий в атомных спектрах были получены при изучении спектра водорода. В 1885 г. Бальмер показал, что длины волн λ 13 линий спектральной серии водорода, особенно хорошо наблюдавшейся в спектрах некоторых звезд, могут быть с очень большой точностью представлены общей формулой; эта серия впоследствии получила название серии Бальмера:

$$\lambda = a \frac{n^2}{n^2 - 4}, \quad (1.1)$$

где a – постоянная, $n = 3, 4, 5, 6 \dots$

Большая заслуга в обобщении сериальных формул принадлежит Ридбергу, который придал им несколько более универсальный вид, оказавшийся впоследствии точным выражением свойств атомов. Он предложил преобразовать формулу (1.1) так, чтобы она позволяла вычислять не длины волн, а частоты ν (c^{-1}) или волновые числа ν' (cm^{-1}).

Частота, как известно, связана с длиной волны λ_0 в вакууме выражением

$$\nu = \frac{c}{\lambda_0}.$$

В спектроскопии пользуются предпочтительно волновыми числами

$$\nu' = \frac{1}{\lambda_0},$$

поскольку точность определения волнового числа такая же, как и длины волны, а длины волн определяются в настоящее время с очень высокой точностью. Частота, как и скорость света, определяются со значительно меньшей точностью.

Согласно Ридбергу, (1.1) можно представить в виде

$$\nu' = R' \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (1.2)$$

здесь $n_1 = 2$, $n_2 = 3, 4, 5 \dots$, $R' = 109678,8 \text{ см}^{-1}$ – постоянная Ридберга. Формулу (1.2) можно переписать в виде разности чисел T , носящих название спектральных термов.

$$\nu' = \frac{R'}{n_1^2} - \frac{R'}{n_2^2} = T_1 - T_2. \quad (1.3)$$

Аналогичные формулы были получены для других спектральных серий водорода и многих других элементов. В 1908 г. Ритц сформулировал *комбинационный принцип*, который еще более сблизил сериальные закономерности с атомистикой. Сущность этого положения заключается в том, что *все термы данного спектра, принадлежащие различным сериям, образуют одну систему и могут комбинировать друг с другом*. Однако физический смысл этого принципа (как и сущность спектральных термов и формул для спектральных серий) оставался для физиков загадкой вплоть до создания Бором квантовой теории.

К 1912 г. «новейшая» физика представляла собой науку, состоящую как бы из четырех отдельных глав:

1. Классическая электродинамика (Максвелл, Лоренц);
2. Опыты и эмпирические закономерности в спектрах (Бальмер, Ритц, Ридберг);
3. Планетарная модель атома (Резерфорд);
4. Квантовая теория изучения абсолютно черного тела (Планк).

Начало нового периода развития спектроскопии, уже на основе квантовых представлений, связано с теорией Бора (1913 г.), подготовленной предыдущим развитием спектроскопии и смежных с нею областей физики. Бор, исходя из разработанной Резерфордом ядерной модели атома и двух основных квантовых постулатов, смог объяснить сущность закономерностей в атомных спектрах и комбинационный принцип.

Квантовые постулаты Бора (постулат стационарных состояний и правило частот) в настоящее время рассматриваются как основные квантовые законы, которым подчиняются любые квантовые системы. Теория Бора представляла крупнейший шаг вперед в развитии теории атома и послужила стимулом для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований, в результате которых была создана квантовая механика, а затем и квантовая электродинамика.

Вслед за спектром водорода Зоммерфельдом, Рождественским и другими были объяснены спектры атомов щелочных металлов и более сложных атомов.

Поскольку атомные спектры открывают индивидуальные свойства атомов, то естественно, что развитие теории спектров происходило в тесной связи с объяснением закономерностей периодической системы

элементов Менделеева. Эти закономерности оказались обусловленными заполнением электронных оболочек атома определенным числом электронов в соответствии с принципом Паули, сформулированным в 1925 г.

Наряду с разработкой систематики и интерпретацией атомных спектров были объяснены, исходя из теории Бора, и основные закономерности простейших молекулярных спектров, в первую очередь спектров двухатомных молекул (Шварцшильд, Кратцер и другие).

Одновременно с крупными успехами теории Бора выявились и ее серьезные недостатки и ограниченность. Ряд более тонких особенностей спектров не мог быть ею объяснен, многие формулы теории оказались лишь приближенными, интенсивности в спектрах получались лишь на основе *принципа соответствия*, который был введен Бором как надежный мост между квантовыми и классическими представлениями. Сформулированный Бором *принцип соответствия* гласит: *каждому квантовому переходу соответствует некоторая частота, вычисленная по классической теории, порядковое число n которой совпадает с Δn квантового числа*. В более общей форме принцип соответствия как методологический принцип физики требует, чтобы между более общей теорией, которая является развитием классической, и первоначальной классической теорией существовала закономерная связь, и в определенных предельных случаях новая теория переходила в старую.

Новый этап развития спектроскопии связан с созданием в 1924-1926 г.г. квантовой механики.

Являясь последовательной микроскопической теорией атомов и молекул, квантовая механика дает в принципе объяснение основных закономерностей атомной и молекулярной спектроскопии. Простейшие системы, как атом водорода и атом гелия, молекула водорода и ее ион, удалось полностью рассчитать квантомеханически, для более сложных систем были разработаны приближенные методы расчета. Однако главное значение квантовой механики, как теоретической основы спектроскопии, состоит в том, что она приводит к правильной физической картине и позволяет дать полную характеристику квантовых состояний атомов и молекул.

1.2. Деление спектроскопии по свойствам излучения

Атомные системы могут осуществлять переходы из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией при поглощении внешнего электромагнитного излучения. Переходы системы из некоторого состояния в состояние с меньшей энергией сопровождается испусканием излучения (излучательные переходы). Совокупность переходов с поглощением дает *спектр поглощения*, а при переходах в

низкоэнергетические состояния (с излучением) возникает *спектр испускания*.

Частоты (длины волн) переходов с излучением или поглощением могут относиться к любому диапазону длин волн. Перечислим спектральные области в порядке увеличения частоты.

- Радиочастотная область: $\nu = 3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$, $\lambda = 10 \text{ м} - 1 \text{ см}$.
- Микроволновая область: $\nu = 3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$, $\lambda = 1 \text{ см} - 100 \text{ мкм}$.
- Инфракрасная область: $\nu = 3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$, $\lambda = 100 \text{ мкм} - 0,8 \text{ мкм}$.
- Видимая и ультрафиолетовая область: $\nu = 3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16} \text{ Гц}$, $\lambda = 800 \text{ нм} - 10 \text{ нм}$.
- Рентгеновская область: $\nu = 3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18} \text{ Гц}$, $\lambda = 10 \text{ нм} - 100 \text{ пм}$.
- Гамма излучение: $\nu = 3 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{20} \text{ Гц}$, $\lambda = 100 \text{ пм} - 1 \text{ пм}$.

Принято различать гамма-спектроскопию, рентгеновскую спектроскопию, оптическую спектроскопию и радиоспектроскопию.

Настоящий курс посвящен спектроскопии оптического диапазона. В свою очередь, оптическая спектроскопия делится на: а) ультрафиолетовую спектроскопию; б) спектроскопию видимого диапазона; в) инфракрасную спектроскопию.

Указанное деление спектроскопии по диапазонам длин волн или частот излучения условно определяется различием экспериментальных методов исследования отдельных областей спектра. Для разных областей спектра используются свои источники и приемники излучения и разные способы спектрального разложения излучения.

Для оптической спектроскопии характерно применение оптических методов, причем спектральное разложение проводится призмами и дифракционными решетками.

Необходимо подчеркнуть, что при изучении спектров испускания непосредственно исследуется излучение, даваемое самим источником света (например дугой или искрой в случае спектров испускания в видимой и ультрафиолетовой областях), а в случае спектров поглощения и рассеяния исследуется излучение, прошедшее через вещество или рассеянное веществом, спектр которого изучается. В оптической области спектра для получения спектров поглощения обычно применяются источники, обладающие сплошным спектром испускания. Спектр поглощения вещества, через которое прошло излучение, получается на фоне спектра испускания источника в виде темных линий или полос.

1.3. Измеряемые величины в спектроскопии

Большинство наших сведений о структуре атомов и молекул получено в результате спектроскопических исследований. Анализ спектров позволяет

получить параметры исследуемого излучения, определяющиеся свойствами атомной системы и ее взаимодействием с окружающей средой. К таким параметрам относятся:

- Частота или длина волны спектральных линий, позволяющая определить уровни энергии атомной или молекулярной системы.
- Интенсивность линии, пропорциональная вероятности перехода, которая является мерой того, насколько сильно связаны два уровня атомного (молекулярного) перехода. Так как вероятность перехода зависит от волновых функций обоих уровней, то измерения интенсивности полезны для уточнения пространственного распределения электрического заряда, которое пока может быть лишь довольно грубо рассчитано с помощью приближенных решений уравнения Шредингера.
- Ширина и сдвиг спектральных линий: при этом естественная ширина позволяет определить времена жизни возбужденных состояний атомных систем; доплеровская ширина линии дает распределение скоростей излучающих или поглощающих атомов и температуру исследуемого объекта. Информацию о столкновительных процессах можно извлечь из уширения линий при изменении давления и сдвига линий.
- Расщепление спектральных линий во внешних магнитном и электрическом полях дают важный способ измерения магнитных и электрических моментов и выяснения типа связи различных угловых моментов в атомах и молекулах.

Эти примеры представляют лишь малую часть из множества возможных способов, которыми спектроскопия позволяет исследовать микромир атомов и молекул.

1.4. Единицы измерения в спектроскопии

Исторически сложилось так, что в спектроскопии при измерении и расчетах физических величин используется система единиц СГС (гауссова) и внесистемные единицы.

В данном пособии формулы и отдельные величины также в основном приводятся в системе единиц СГС (использование системы СИ оговаривается).

Чтобы не иметь дела с очень большими или малыми численными значениями, в инфракрасной области спектра длины волн традиционно измеряются в микронах ($1\text{ мкм} = 10^{-4}\text{ см}$), в видимой и ультрафиолетовой областях – в ангстремах ($1\text{ Å} = 10^{-8}\text{ см}$). Отметим, что ангстрем – внесистемная единица измерения (в СИ длины волн в соответствующей области принято выражать в нанометрах, $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$).

При измерении длин волн порядка 2000 \AA и короче используются вакуумные спектрографы и измеряемая при этом длина волны $\lambda_{\text{вак}}$ отличается от соответствующих величин в воздухе $\lambda_{\text{воз}}$ согласно выражению

$$\lambda_{\text{воз}} = \frac{\lambda_{\text{вак}}}{n},$$

где n – показатель преломления воздуха.

Для изучения закономерностей в спектрах и сопоставлениях их со структурой атомов более удобно вместо длин волн спектральных линий пользоваться частотой или величиной, пропорциональной частоте

$$\nu = \frac{c_{\text{воз}}}{\lambda_{\text{воз}}} = \frac{c_{\text{вак}}}{\lambda_{\text{вак}}},$$

где c – скорость света.

В оптических областях частота ν выражается весьма большим числом (например, для $\lambda = 3000 \text{ \AA} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ $\nu = 10^{15} \text{ с}^{-1}$).

Поскольку вычисление ν требуют знание скорости света (кроме вакуума в эксперименте измеряется не фазовая, а групповая скорость), которая измеряется со значительно меньшей точностью, чем длина волны λ , то в спектроскопии предпочитают пользоваться волновым числом ν' :

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{n_{\text{воз}} \cdot \lambda_{\text{воз}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{вак}}},$$

которое показывает число длин волн $\lambda_{\text{вак}}$, укладывающихся в 1 см и имеет размерность см^{-1} . Числа при этом получаются невысокого порядка, например, для $\lambda = 5000 \text{ \AA}$

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5 \cdot 10^{-5}} = 20\,000 \text{ см}^{-1}.$$

Частота ν и энергия E светового кванта связаны основным уравнением

$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка. Из этого вытекает, что частота ν или волновое число ν' являются мерой энергии с точностью до постоянного множителя. Если атом (или молекула) совершает переход с более высокого

энергетического уровня на более низкий и испускает при этом свет с волновым числом ν' , то энергия возникшего фотона будет

$$E = h\nu = h\nu'c.$$

Единица измерения энергии в системе СГС – *эрг*, кроме того, используется внесистемная единица энергии – *электронвольт* (*эв*). Энергию равную одному электронвольту приобретает электрон, ускоренный разностью потенциалов один вольт. Подставляя в выражение $E = eU$ соответствующие значения заряда электрона и разности потенциалов ($e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ СГСЕ, $U = 1$ В = 1/299,8 СГСЕ) получаем, что $1 \text{ эв} = 1,6 \cdot 10^{-12}$ эрг.

Положение спектральных линий в спектроскопии может характеризоваться с помощью различных шкал: длин волн λ , частот ν , волновых чисел ν' и энергий E ($1 \text{ см}^{-1} = 1,99 \cdot 10^{-16}$ эрг).

2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СПЕКТРОСКОПИИ

2.1. Теория атома Бора и уровни энергии в атоме

2.1.1. Модель водородоподобного атома по Бору

Нильс Бор впервые ввел в спектроскопию квантовые представления, обобщив на любые атомные системы идею о квантах энергии, высказанную Планком при построении теории теплового излучения, и разработал теорию атома водорода, полностью подтвержденную экспериментально.

В основе боровской теории атома лежат два основных положения (постулата):

1. Атомные системы могут длительно пребывать только в определенных стационарных (устойчивых) состояниях, в которых, несмотря на происходящее в них движение заряженных частиц, они не излучают и не поглощают энергию. В этих состояниях атомные системы обладают энергиями, образующими дискретный (прерывный) ряд:

$$E_1, E_2, E_3, \dots \quad (E_1 < E_2 < E_3 \dots). \quad (2.1)$$

Любые изменения энергии в результате поглощения, испускания электромагнитного излучения или в результате соударения могут происходить только при скачкообразном (квантовом) переходе из одного из этих состояний в другое.

2. При переходе из одного стационарного состояния в другое атомы испускают или поглощают излучение только строго определенной частоты. Излучение, испускаемое или поглощаемое при переходе из состояния E_m в состояние E_n монохроматично, и его частота ν определяется из условия

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h}. \quad (2.2)$$

Электромагнитное излучение при этом поглощается или испускается определенными порциями $h\nu$ – квантами излучения или просто квантами. Условие (2.2) называют правилом или условием частот Бора. Оно выражает закон сохранения энергии для микроскопических процессов, связанных с излучением.

Рассмотрим вопрос о том, какие из всех механически возможных состояний атомной системы являются стационарными. Для этого на основании теории Бора опишем спектральные закономерности водородоподобного атома – системы, состоящей из ядра с зарядом $+Ze$ (Z – целое число, e – заряд электрона) и одного электрона. При $Z = 1$ – это атом

водорода, при $Z = 2$ эта система представляет собой однократно ионизированный атом гелия He^+ , при $Z = 3$ – двукратно ионизированный атом лития Li^{++} и т.д.

Из кинетической теории газов известно, что «размеры» атомов порядка 10^{-8} см. С другой стороны, из опытов Резерфорда с рассеянием α -частиц следует, что закон Кулона выполняется вплоть до расстояний порядка 10^{-12} см. Таким образом, взаимодействие между ядром и электроном – кулоновское. Согласно представлениям Бора, движение электрона вокруг ядра в стационарных условиях определяется законами механики. Электрон, двигаясь под влиянием кулоновской силы $F = Ze^2/r^2$ (где r – расстояние между взаимодействующими зарядами), описывает вокруг ядра орбиту в виде кеплерова эллипса, в частном случае – в виде круга. Остановимся на круговых орбитах и вычислим энергию системы. Полная энергия атома складывается из кинетической E_k и потенциальной U энергий.

Потенциальная энергия обусловлена взаимодействием электрона с ядром и равна

$$U = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (2.3)$$

Так как масса M ядра много больше массы m электрона ($M \gg m$), то в первом приближении можно считать ядро атома неподвижным. Тогда кинетическая энергия системы

$$E_k = \frac{mv^2}{2}, \quad (2.4)$$

где v – скорость движения электрона по орбите. Следовательно, полная энергия E системы будет иметь вид:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (2.5)$$

Движение по криволинейной траектории есть движение с ускорением. Центробежное ускорение электрона обусловлено действием кулоновской силы взаимодействия его с ядром. Согласно второму закону Ньютона

$$ma = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \text{или} \quad \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}. \quad (2.6)$$

Сократив (2.6) на r , получим

$$mv^2 = 2E_k = \frac{Ze^2}{r} = -U.$$

Таким образом, полная энергия атома E равна

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{mv^2}{2}. \quad (2.7)$$

Полученное значение E отрицательно, так как потенциальная энергия двух зарядов, находящихся на бесконечно большом расстоянии, предполагается равной нулю. При сближении зарядов потенциальная энергия уменьшается.

Введем в рассмотрение момент количества движения электрона (момент импульса)

$$M_p = mvr. \quad (2.8)$$

Исключив из выражений (2.7) и (2.8) скорость v , получим для абсолютного значения энергии

$$|E| = \frac{M_p^2}{2mr^2}. \quad (2.9)$$

Частная производная от энергии по моменту равна

$$\frac{\partial |E|}{\partial M_p} = \frac{M_p}{mr^2}, \quad (2.10)$$

или, подставляя вместо M_p его значение по (2.8), получим

$$\frac{\partial |E|}{\partial M_p} = \frac{v}{r}. \quad (2.11)$$

Период обращения электрона по орбите

$$T = \frac{2\pi r}{v}, \quad (2.12)$$

следовательно, частота обращения

$$\nu_{обр} = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \frac{v}{r}. \quad (2.13)$$

Сравнивая это выражение с (2.11), найдем

$$\nu_{обр} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial |E|}{\partial M_p} \quad (2.14)$$

С классической точки зрения электрон испускает свет с частотой $\nu_{кл}$, равной частоте его обращения

$$\nu_{кл} = \nu_{обр}.$$

По мере изменения энергии, теряемой в процессе излучения, в соответствии с (2.14) должна непрерывно меняться и частота испускаемого света $\nu_{кл}$. Если энергия E меняется на малую, но конечную величину ΔE , то испустится свет с частотами, лежащим в некотором интервале, причем средняя частота $\bar{\nu}_{кл}$ равна

$$\bar{\nu}_{кл} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta |E|}{\Delta M_p}, \quad (2.15)$$

где ΔM_p – изменение момента M_p , соответствующее изменению энергии ΔE . Так обстоит дело с классической точки зрения.

По гипотезе же Бора изменение энергии ΔE атома происходит скачкообразно при переходе из одного стационарного состояния с энергией E_m в состояние с энергией E_n и при этом по (2.2) испускается монохроматическое излучение с квантовой частотой

$$\nu_{кв} = \frac{\Delta |E|}{h}. \quad (2.16)$$

В соответствии с этой формулой при малом изменении ΔE мала и частота $\nu_{кв}$, т.е. имеем дело с медленными колебаниями. Опираясь на *принцип соответствия* Бора определим условия при которых результаты классических и квантовых расчетов должны совпадать.

По законам классической электродинамики электрон, движущийся по замкнутой орбите, непременно излучает, постепенно теряя энергию. По квантовым законам испускание происходит только при переходе с

определенной орбиты на другую. Представим, что орбиты так плотно расположены друг к другу, что энергии соседних орбит различаются очень мало. Переходы электрона с орбиты на орбиту можно представить в виде ступенек, глубина которых очень мала. В пределе $\nu \rightarrow 0$ будем иметь почти непрерывную линию. В этом случае характерная особенность испускания квантовой системы – дискретность – сгладится, а с классической точки зрения это соответствует области малых колебаний классического осциллятора – области малых частот.

Таким образом, для *сравнительно медленных колебаний частоты, вычисленные классически и на основании квантового соотношения, должны совпадать*. Тогда формулы (2.15) и (2.16) должны давать одинаковый результат. Это будет выполнено, если положить

$$\Delta M_p = \frac{1}{2\pi} h = \hbar \quad (2.17)$$

(обозначение $\hbar = h/2\pi$ предложил П. Дирак, один из создателей квантовой механики). Из формулы (2.17) вытекает: ближайшие друг к другу стационарные состояния атома характеризуются значениями момента количества движения M_p , отличающимися на \hbar .

Равенство (2.17) определяет только разности между моментами количества движения в стационарном состоянии, оставляя неопределенными сами значения M_p . Бор сделал предположение, совместимое с соотношением (2.17), что стационарными являются только те круговые орбиты, для которых момент количества движения M_p является целым кратным от \hbar :

$$M_p = n \hbar. \quad (2.18)$$

Целое число n называют квантовым (главным квантовым) числом. Боровское квантовое условие (2.18) позволяет вычислить радиусы стационарных орбит и соответствующие им энергии. Из соотношений (2.6), (2.8) и (2.18) найдем

$$r = n^2 \cdot \frac{\hbar^2}{m e^2} \frac{1}{Z}. \quad (2.19)$$

Величина $r_1 = a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$ представляет собой радиус первой, т.е. самой близкой к ядру круговой орбиты электрона в атоме водорода. Подставляя вместо \hbar , m и e их численные значения, получим

$$r_1 = a_0 = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Теория Бора дала правильные размеры атома, находящиеся в соответствии с размерами атома, определенными из кинетической теории газов. Из соотношений (2.7) и (2.19) получаем выражение для полной энергии

$$E = - \frac{Z^2 m e^4}{2 n^2 \hbar^2}. \quad (2.20)$$

2.1.2. Уровни энергии и спектр атома водорода

Из (2.20) видно, что энергия атома дискретна и изменяется обратно пропорционально квадрату квантового числа n . С ростом n энергия атома растёт (уменьшается ее отрицательная величина). Наименьшей энергией атом обладает при $n = 1$. В этом случае говорят, что атом находится в *основном* или *нормальном* энергетическом состоянии (или на основном или нормальном уровне). Состояния с $n > 1$ называются возбужденными. Так как энергия атома больше при большем n , то, следовательно, свет атомом испускается при переходе электрона с высоких уровней на низкие (с более удаленных от ядра орбит на менее удаленные).

В соответствии правилом частот Бора частота ν света излучаемая атомом при переходе из состояния E_2 (орбита n_2) в состояние E_1 (орбита n_1) равна

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad \text{или} \quad \nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc}. \quad (2.21)$$

Принимая во внимание (2.20), для волнового числа ν' получим

$$\nu' = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (2.22)$$

Обозначим коэффициент, стоящий перед скобкой в выражении (2.22), через R'_∞ (при $Z=1$ – водородный атом)

$$R'_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} (cm^{-1}) = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} (c^{-1}) = \frac{2\pi m e^4}{h^2} (эрг). \quad (2.23)$$

Тогда равенство (2.22) примет вид

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = R'_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (2.24)$$

Совпадение выражения (2.24) с обобщенной формулой Бальмера может быть установлено только при сравнении численного значения R'_∞ с экспериментально измеренной величиной постоянной Ридберга R'_H . Вычисление R'_∞ дают для водородного атома величину

$$R'_\infty = 109737,303 \text{ см}^{-1}, \quad (2.25)$$

тогда как величина R'_H эмпирически найденная из точнейших спектроскопических измерений

$$R'_H = 109677,581 \text{ см}^{-1}. \quad (2.26)$$

Расхождение между теоретически вычисленным и экспериментальным значением обусловлено тем, что при теоретическом выводе соотношения (2.24) предполагалось, что масса ядра водородоподобного атома настолько велика, что можно пренебрегать движением ядра ($M \rightarrow \infty$). При внесении поправок на конечность массы ядра

$$R'_\infty = R'_H \left(1 + \frac{m}{M} \right) = 109736,807 \text{ см}^{-1}.$$

Превосходное согласие теории с опытом для случая атома водорода не оставляет сомнений в правильности найденной Бором формулы (2.20).

Зависимость энергии стационарного состояния и постоянной Ридберга от массы ядра приводит к тому, что для спектральных линий различных изотопов (при неизменном Z), обусловленных одним и тем же квантовым переходом $n_2 \rightarrow n_1$, имеет место изотопический сдвиг.

Формулы (2.21) и (2.24) в соответствии с соотношением Ридберга можно представить в виде

$$\nu' = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = \frac{R'}{n_1^2} - \frac{R'}{n_2^2} = T_1 - T_2. \quad (2.27)$$

Из соотношения (2.27) следует физический смысл спектральных термов: они пропорциональны значениям энергии атома с точностью до

некоторой аддитивной постоянной. Наименьшей (по алгебраическому значению) энергии атома E_n соответствует наибольший терм

$$T_n = -\frac{E_n}{hc} \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (2.28)$$

В этой связи приобретает физический смысл и постоянная Ридберга R' . Постоянная hcR' , имеющая размерность энергии, равна энергии ионизации атома водорода

$$E_{\text{ион}} = -E_1, \quad E_{\text{ион}} = hcR' = 13,6 \text{ эв}, \quad (2.29)$$

т.е. R' представляет энергию ионизации атома водорода, выраженную в см^{-1} .

Комбинируя термы попарно, получаем волновые числа спектральных линий; умножая числа, выражающие термы в см^{-1} на hc , получаем положительные значения энергии атома в различных квантовых состояниях. Эти величины энергии, будучи выраженными в электронвольтах, дают ионизационные потенциалы атома в различных состояниях, а разности их – потенциалы возбуждения.

Совокупность спектральных линий, описываемых обобщенной формулой Бальмера

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = R'Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.30)$$

называется серией. В спектре атомного водорода был обнаружен ряд серий. Например:

а) серия Лаймана – крайняя ультрафиолетовая область

$$\nu' = R' \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 = 2, 3, 4, 5 \dots \quad (2.31)$$

б) серия Бальмера – видимая и ближняя ультрафиолетовая область

$$\nu' = R' \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 = 3, 4, 5, 6 \dots \quad (2.32)$$

в) серия Пашена – инфракрасная область спектра

$$\nu' = R' \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 = 4, 5, 6, 7 \dots \quad (2.33)$$

и ряд других серий в инфракрасной области.

Схема энергетических уровней атома водорода и соответствующих переходов показана на рис. 2.1. Различные энергетические состояния отмечены горизонтальными линиями – уровни энергии. При этом разность между энергиями атомов в начальном и конечном состояниях определяет частоту электромагнитного излучения и, следовательно, положение данной линии в спектре. По мере увеличения n расстояние между последовательными уровнями уменьшается и в пределе обращается в нуль.

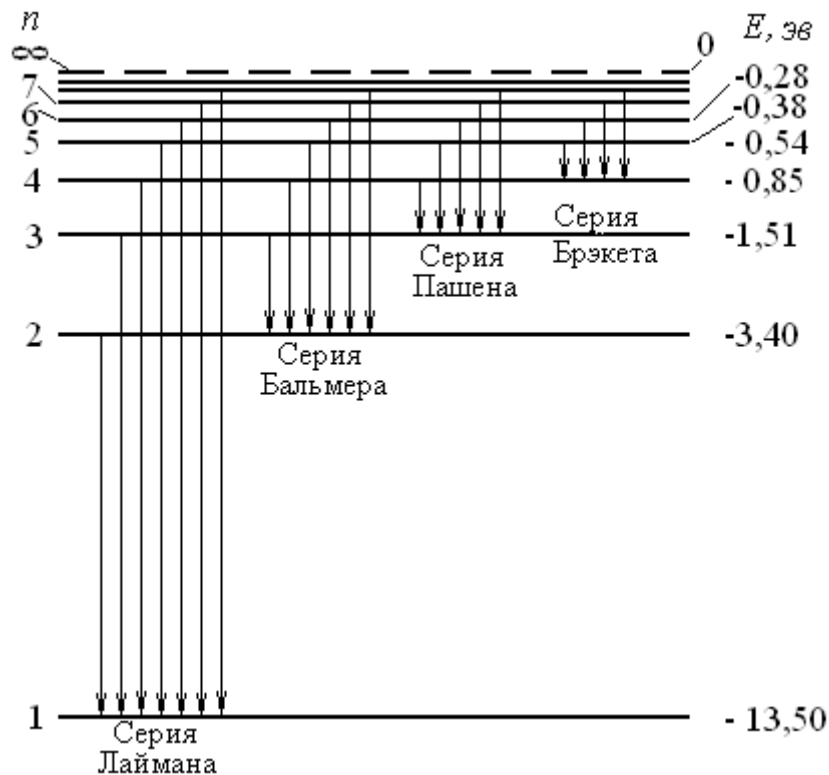


Рисунок 2.1 – Диаграмма уровней энергии атома водорода

Выше места слияния уровней расположена сплошная область неквантованных положительных энергий несвязанного электрона.

В заключение отметим, что теория Бора с полной очевидностью показала неприменимость классических представлений к внутриатомным явлениям и определяющую роль квантовых законов в мире микрочастиц.

Наряду с большими успехами теории Бора в области атомной спектроскопии, выявились ее существенные недостатки и ограничения. Это, прежде всего, внутренняя логическая противоречивость, поскольку

теория не является ни последовательно классической, ни строго квантовой. Даже в простейшем случае атома водорода и водородоподобных систем теория Бора позволяла вычислить только частоту спектральных линий и не давала аппарата для расчета их интенсивности. Серьезным недостатком теории была невозможность описания с ее помощью спектра атома гелия – одного из простейших атомов, непосредственно следующих за атомом водорода: результаты расчетов возможных энергетических уровней атома гелия, произведенных в рамках теории Бора, находились в резком противоречии с опытными данными.

Таким образом, теория Бора, опирающаяся на классическую механику, явилась только переходным этапом к созданию последовательной теории атомных явлений – квантовой механики.

2.1.3. Невырожденные и вырожденные уровни энергии

Понятие уровня энергии связано с постоянством энергии рассматриваемой атомной системы в стационарных состояниях, и поэтому важнейшей характеристикой уровня является значение энергии.

Заданному значению энергии может соответствовать одно, вполне определенное стационарное состояние или ряд (два и более) стационарных состояний, отличающихся друг от друга какими-либо свойствами. Если имеется одно стационарное состояние с заданным значением энергии, то уровень энергии называют *невыврожденным*, если же имеется ряд таких состояний, которым соответствует одно значение энергии, то уровень энергии называют *вырожденным*. Число различных независимых состояний атомной системы с одним и тем же значением энергии E_i называют *степенью* или *кратностью вырождения*. Степень вырождения равна единице для невырожденных и больше единицы для вырожденных уровней.

Примером системы с невырожденными уровнями энергии является система с одной степенью свободы, совершающая гармонические колебания около положения равновесия – линейный гармонический осциллятор. Таким осциллятором можно приближенно считать двухатомную молекулу, в которой ядра колеблются друг относительно друга по оси молекулы вокруг некоторого равновесного центра. Каждому значению энергии осциллятора – энергии колебаний – соответствует одно, вполне определенное его состояние.

Примером системы с вырожденными уровнями энергии является электрон, движущийся под действием электрических сил при отсутствии магнитных взаимодействий, например электрон в атоме водорода. В силу наличия у электрона спина – собственного момента, уровни энергии электрона оказываются двукратно вырожденными.

Важное отличие вырожденных уровней от невырожденных состоит в том, что при наличии дополнительных взаимодействий первые могут расщепляться: значения энергий для первоначально вырожденных состояний оказываются уже различными, и вырождение исчезает, или, как говорят, происходит *снятие вырождения*.

Степень вырождения является существенной характеристикой уровней энергии. В частности, при тепловом равновесии населенности уровней пропорциональны степени вырождения. Степень вырождения поэтому называют иначе *статистическим весом* (или просто весом) уровня. Эту величину принято обозначать буквой g .

2.1.4. Значения физических величин в стационарных состояниях

Полная характеристика стационарных состояний дается квантовой механикой.

Все физические величины, соответствующие состоянию атомной системы с определенной энергией, то есть стационарному состоянию, можно разделить, согласно квантовой механике, на два рода. Одни из них могут иметь *определенные значения* в этом состоянии, другие иметь их не могут. Для последних можно определить лишь вероятность различных значений в рассматриваемом состоянии. Остановимся пока на рассмотрении величин, имеющих определенные значения в стационарном состоянии, задание которых дает важную характеристику соответствующего уровня энергии. Для свободной системы (атома или молекулы в достаточно разреженном газе) наряду с энергией определенное значение имеет величина момента количества движения. В отличие от классической механики, согласно которой можно одновременно задать все три проекции момента количества движения на три взаимно перпендикулярные оси, согласно квантовой механике любые две проекции момента количества движения не могут одновременно иметь определенных значений. Однако и не требуется знать значения всех трех проекций. Для полной характеристики состояния атомной системы, согласно квантовой механике, достаточно знать значение лишь всех тех независимых друг от друга величин, которые одновременно могут иметь определенные значения. Число подобных величин равно числу степеней свободы системы. Таким образом, полная характеристика системы с r степенями свободы дается заданием значений r физических величин, обладающих тем свойством, что они могут одновременно иметь определенные значения. При рассмотрении стационарных состояний одной из этих величин является энергия системы. Рассмотрим пример атома водорода. Движение электрона относительно ядра (“орбитальное движение”) определяется тремя независимыми координатами и ему соответствуют три степени свободы. Для характеристики состояния свободного атома водорода

(без учета собственного механического момента электрона – спина электрона) необходимо задать значение трех независимых величин. Такими величинами являются энергия атома E , его момент количества движения $M_p^{(orb)}$ относительно ядра – орбитальный момент (в других обозначениях M_L , $|\vec{L}|$, $|\vec{l}|$) и одна из проекций этого момента, за которую обычно принимается проекция $M_{pz}^{(orb)}$ (или M_{Lz} , L_z , l_z) по оси Z .

Кроме того, электрон обладает не связанным с движением частицы в пространстве собственным моментом количества движения – спином. Это свойство элементарных частиц (и электрона в том числе) является специфически квантовым и, строго говоря, не допускает классической интерпретации. Учет спина электрона означает введение четвертой степени свободы: соответствующей четвертой величиной, имеющей определенное значение наряду с E , $M_p^{(orb)}$ и $M_{pz}^{(orb)}$, является проекция собственного момента количества движения электрона $M_{pz}^{(спин)}$ (или S_z) – спинового момента – на ось Z .

Другой пример, являющийся тривиальным, представляют системы с одной степенью свободы, к числу которых относятся, в частности, линейный гармонический осциллятор. В этом случае состояние полностью характеризуется заданием значения одной физической величины, а именно энергии.

Возможные значения величин, характеризующих стационарное состояние, находятся путем решения квантовомеханической задачи для рассматриваемой системы. При этом для энергии возможные значения оказываются дискретными – энергия квантуется, если движение в системе является финитным (конечным), то есть с классической точки зрения происходит в ограниченном пространстве, как, например, связанное движение электрона в атоме водорода; они оказываются непрерывными – энергия не квантуется, если движение в системе является инфинитным (бесконечным), т. е. с классической точки зрения происходит в неограниченном пространстве, как, например, движение электрона в случае ионизированного атома водорода, когда электрон может уходить на бесконечность. Моменты количества движения и их проекции (имеющие определенные значения) всегда квантуются – их возможные значения оказываются всегда дискретными.

В результате квантования возможные значения физических величин для конкретных атомных систем выражаются через квантовые числа. Характеристика уровней энергии при помощи квантовых чисел – одна из основ систематики спектров атомов и молекул. Например, для атома водорода важнейшей характеристикой его уровней энергии является главное

квантовое число n , определяющее возможные дискретные значения энергии E_n ; каждая линия в спектре характеризуется заданием квантовых чисел n_1 и n_2 комбинирующих уровней.

2. 2. Вероятности переходов

2.2.1. Спонтанные и вынужденные переходы

Согласно теории Бора испускание (поглощение) происходит при квантовом переходе микрочастиц из одного стационарного состояния в другое.

Рассмотрим квантовые переходы, которые могут происходить между двумя произвольно выбранными состояниями i и k . Соответствующие этим состояниям энергетические уровни обозначим E_i и E_k , а их *населенности* через N_i и N_k (*под населенностью энергетического уровня i понимают число частиц в единице объема среды одновременно пребывающих в состоянии с энергией E_i*). Нас будут интересовать оптические квантовые переходы, т.е. переходы, сопровождающиеся излучением или поглощением фотонов. Возможны три типа оптических переходов:

- спонтанные;
- вынужденные с излучением;
- вынужденные с поглощением.

Самопроизвольные, т. е. происходящие при отсутствии воздействия внешнего излучения (фотонов), в силу присущих атомной системе внутренних закономерностей, квантовые переходы микрочастиц из возбужденного состояния в основное или другое возбужденное состояние с меньшей энергией называются *спонтанными*, а сопровождающее такие переходы излучение — спонтанным (рис. 2.2.а). Точно предсказать момент спонтанного перехода в силу его случайности принципиально невозможно, поэтому можно говорить лишь о вероятности того, что переход произойдет через какое-то время.

Впервые связал вопрос об излучении с вероятностью А.Эйнштейн при рассмотрении равновесия излучения с веществом с квантовой точки зрения. Он предложил процесс излучения или поглощения характеризовать *вероятностью*, или численным коэффициентом, который определяет, сколько переходов происходит в среднем в единицу времени с каждым атомом из данной совокупности (ансамбля) частиц.

Если квантовый переход атомной системы происходит в результате воздействия внешнего излучения, то его называют *вынужденным* (или индуцированным, стимулированным), а излучение вынужденным (рис. 2.2.б).

Поглощение всегда является вынужденным (рис. 2.2.в).

Понятия соответствующих переходов могут быть определены, если рассматривать элементарные процессы изменения энергии атомных систем как мгновенные и считать, что каждый процесс может произойти в любой момент времени, независимо от остальных процессов того же типа (статистическая независимость случайных процессов).

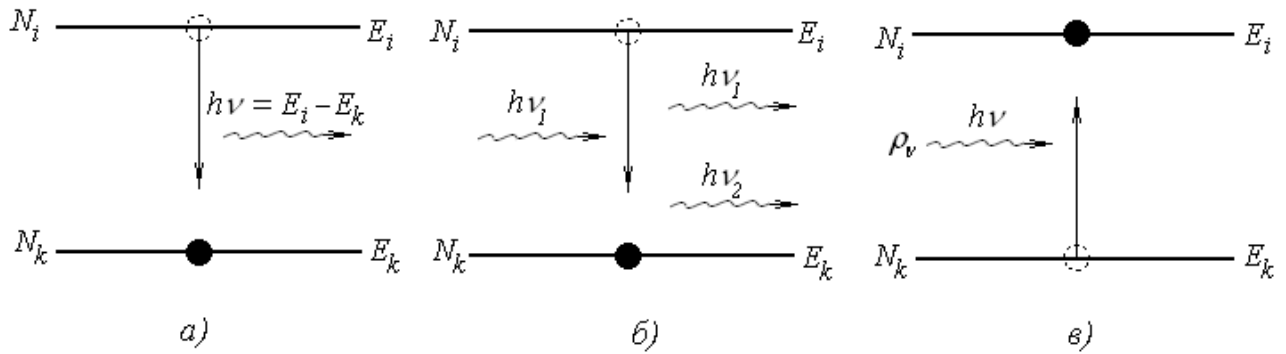


Рисунок 2.2. – Оптические квантовые переходы различных типов

Рассмотрим совокупность одинаковых частиц (ансамбль), способных испускать либо поглощать фотоны частоты:

$$\nu = \nu_{ik} = \frac{1}{h}(E_i - E_k)$$

Число $Z_{ik}^{(cn)}$ спонтанных переходов в единицу времени с верхнего уровня E_i на нижний E_k будет пропорционально числу частиц N_i на исходном уровне, т. е.

$$Z_{ik}^{(cn)} = A_{ik} N_i. \quad (2.34)$$

Соотношение (2.34) строго выполняется, если элементарные процессы независимы от концентрации частиц (например, газ не очень высокой плотности).

Постоянный коэффициент пропорциональности

$$A_{ik} = \frac{Z_{ik}^{(cn)}}{N_i} \quad (2.35)$$

определяет число спонтанно испускаемых в единицу времени фотонов частоты ν_{ik} в расчете на одну возбужденную частицу с энергией E_i . Коэффициент A_{ik} называется вероятностью спонтанного испускания или

коэффициентом Эйнштейна для спонтанного испускания и имеет размерность обратную времени (c^{-1}).

Число $Z_{ki}^{(ногл)}$ поглощенных в единице объема и в единицу времени фотонов так же пропорционально населенности N_k исходного уровня E_k . Однако в отличие от предыдущего случая, поглощение является вынужденным процессом (рис. 2.2.в). Поэтому оно будет зависеть от плотности падающего излучения $\rho(\nu_{ik})$ на данной частоте, или энергии фотонов в единице объема. Следовательно,

$$Z_{ki}^{(ногл)} = B_{ki} N_k \rho(\nu_{ik}). \quad (2.36)$$

Отсюда постоянный коэффициент пропорциональности

$$B_{ki} = \frac{1}{\rho(\nu_{ik})} \frac{Z_{ki}^{(ногл)}}{N_k} \quad (2.37)$$

определяется как число поглощенных в единицу времени фотонов частоты $\nu \equiv \nu_{ik}$, отнесенных к одной частице с энергией E_k и единице плотности излучения. Его называют *коэффициентом Эйнштейна для поглощения*.

Произведение

$$B_{ki} \rho(\nu_{ik}) = \frac{Z_{ki}^{(ногл)}}{N_k}, \quad (2.38)$$

имеющее, как и коэффициент A_{ik} , размерность обратную размерности времени, представляет собой уже вероятность перехода $k \rightarrow i$ не при единичном значении плотности энергии излучения, а при $\rho(\nu_{ik})$.

Переход частицы из возбужденного состояния в состояние с меньшей энергией может быть обусловлен внешним электромагнитным излучением, частота которого удовлетворяет условию $h\nu_{ik} = E_i - E_k$. В этом случае квантовый переход и возникающее излучение называют вынужденным (индуцированным) (рис. 2.2. б). Коэффициент

$$B_{ik} = \frac{1}{\rho(\nu_{ik})} \frac{Z_{ik}^{(вын)}}{N_i} \quad (2.39)$$

называют *коэффициентом Эйнштейна для вынужденного испускания*, а

$$B_{ik} \rho(\nu_{ik}) = \frac{Z_{ik}^{(вын)}}{N_i} \quad (2.40)$$

представляет собой вероятность вынужденного испускания.

Отметим важное отличие вынужденного испускания от спонтанного. Поскольку спонтанные переходы происходят самопроизвольно и независимо друг от друга и внешнего излучения, то излучаемые при этом фотоны имеют различные фазы, направления распространения и состояния поляризации. Другими словами, спонтанное излучение неполяризовано и некогерентно. Характерной особенностью вынужденного излучения является его полная тождественность внешнему излучению по частоте, фазе, направлению распространения и поляризации.

Установим связь между коэффициентами Эйнштейна. Рассмотрим ансамбль частиц, находящийся в термодинамическом равновесии с электромагнитным полем излучения. В условиях термодинамического равновесия атомы распределены по энергетическим уровням по закону Больцмана, а плотность энергии излучения $\rho(\nu)$ – по закону Планка. При стационарном процессе число переходов $k \rightarrow i$ и $i \rightarrow k$ за время dt в единице объема одинаково и можно записать:

$$dN_{i \rightarrow k} = dN_{k \rightarrow i} \quad (2.41)$$

$$Z_{ik}^{(уч)} = Z_{ki}^{(воз)}$$

или

$$B_{ki} N_k \rho(\nu_{ik}) = [A_{ik} + B_{ik} \rho(\nu_{ik})] N_i \quad (2.42)$$

Для удобства рассмотрения перепишем (2.42) в виде:

$$\rho(\nu_{ik}) = \frac{A_{ik} N_i}{B_{ki} N_k - B_{ik} N_i} = \frac{A_{ik}}{B_{ki} \frac{N_k}{N_i} - B_{ik}} \quad (2.43)$$

По закону Больцмана

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} \quad (2.44)$$

Здесь g_k и g_i – статистические веса уровней k и i (факторы вырождения), k – постоянная Больцмана. Сделав подстановку (2.44) в (2.43) получаем

$$\rho(\nu_{ik}) = \frac{A_{ik}}{B_{ki} \frac{g_k}{g_i} e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - B_{ik}}. \quad (2.45)$$

Так как с беспредельным возрастанием температуры плотность излучения $\rho(\nu_{ik})$ тоже стремиться к бесконечности, то при $T \rightarrow \infty$ знаменатель в формуле (2.45) должен обращаться в нуль. Это возможно лишь при условии, что $\frac{g_k}{g_i} B_{ki} = B_{ik}$. Отсюда находим соотношение между Эйнштейновскими коэффициентами B_{ki} и B_{ik}

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik}. \quad (2.46)$$

В частном случае, при отсутствии вырождения ($g_k = g_i$)

$$B_{ki} = B_{ik} \quad (2.47)$$

Физический смысл соотношения (2.47) заключается в том, что при $\rho(\nu) = \text{Const}$ (в условиях термодинамического равновесия) процессы вынужденного излучения и поглощения (в пересчете на одно невырожденное состояние) равновероятны. Используя соотношение (2.46) перепишем формулу (2.45) в виде:

$$\rho(\nu_{ik}) = \frac{A_{ik}}{B_{ki} \frac{g_k}{g_i} \left(e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - 1 \right)} = \frac{g_i}{g_k} \frac{A_{ik}}{B_{ki}} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - 1}.$$

Это выражение должно совпасть с выражением для $\rho(\nu_{ik})$ по формуле Планка

$$\rho(\nu_{ik}) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - 1}. \quad (2.48)$$

Из сравнения обоих выражений получаем:

$$A_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki} \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} = B_{ik} \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3}. \quad (2.49)$$

Из соотношения (2.49) следует, что вероятность спонтанных переходов не зависит от температуры и пропорциональна ν^3 . Поэтому спонтанное излучение существенно в оптическом диапазоне спектра, в то время как в радиодиапазоне им можно попросту пренебречь. Кроме того, в оптическом диапазоне в равновесных условиях вероятность вынужденных переходов исчезающе мала по сравнению со спонтанным. Так при $\nu = 5 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ ($\lambda = 0,6 \text{ мкм}$), $T = 300 \text{ К}$ отношение вероятностей спонтанного и вынужденного излучения

$$\frac{B_{ik} \rho(\nu_{ik})}{A_{ik}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - 1} \approx 10^{-100}.$$

В связи с этим вынужденное излучение в оптическом диапазоне спектра долгое время просто не учитывалось. Формулы (2.46) и (2.49) дают соотношение между тремя эйнштейновскими коэффициентами A_{ik} , B_{ki} и B_{ik} . Таким образом, для описания всех трех процессов: спонтанного и индуцированного излучения и поглощения света – достаточно задать один из коэффициентов A_{ik} , B_{ki} и B_{ik} ; два других могут быть тогда вычислены. Обычно за атомную константу принимают вероятность перехода A_{ik} .

2.2.2. Время жизни возбужденных состояний

Вероятность перехода определяет длительность пребывания частиц в возбужденном состоянии или, как принято говорить, их *время жизни*. Время жизни непосредственно зависит от вероятности спонтанного испускания A_{ik} .

Рассмотрим убыль частиц N_i на верхнем уровне вследствие потери ими энергии при спонтанном испускании фотонов, полагая, что в начальный момент времени $t = 0$ населенность уровня энергии E_i равнялась N_{i0} и что в дальнейшем возбуждение не производится. Из-за спонтанных переходов убыль частиц с уровня i на k (а значит и прибавка частиц в состоянии k) за время от t до $t + dt$

$$-(dN_i)_k = A_{ik} N_i dt. \quad (2.50)$$

Откуда

$$A_{ik} = -\frac{1}{N_i} \frac{(dN_i)_k}{dt}, \quad (2.51)$$

т.е. вероятность спонтанного перехода равна относительной убыли числа возбужденных частиц в единицу времени за счет этого же перехода. Новое определение A_{ik} полностью соответствует предыдущему определению (2.35). A_{ik} – число спонтанно излученных фотонов в единицу времени частоты ν_{ik} в расчете на одну возбужденную частицу с энергией E_i .

Рассматривая состояние возбужденной частицы как стационарное, т. е. не изменяющееся с течением времени, вплоть до момента испускания фотона, мы вводим вероятность спонтанного испускания, определяющуюся свойствами этого состояния как величину, не зависящую от времени.

Изменение числа частиц N_i с уровня E_i на различные другие энергетические уровни E_k происходит независимо друг от друга. Поэтому полная убыль частиц в результате таких переходов

$$-dN_i = -\sum_k (dN_i)_k = \sum_k A_{ik} N_i dt \quad (2.52)$$

Вводя *полную вероятность* спонтанных переходов с уровня E_i на все уровни E_k равную сумме вероятностей A_{ik} отдельных переходов

$$A_i = \sum_{ik} A_{ik} = -\frac{1}{N_i} \frac{dN_i}{dt}, \quad (2.53)$$

получим уравнение

$$-dN_i = A_i N_i dt, \quad (2.54)$$

решение которого дает закон убывания числа возбужденных частиц со временем

$$N_i = N_{i0} e^{-A_i t}, \quad (2.55)$$

где $N_{i0} = N_i(t=0)$. Таким образом, заселенность уровня N_i убывает со временем по показательному закону.

Различные частицы существуют в возбужденном состоянии различное время. Можно определить *время жизни возбужденного состояния* как *среднюю продолжительность нахождения частицы в возбужденном состоянии*. Из определения среднего времени:

$$\bar{t}_i = \int_0^{\infty} t P_i(t) dt, \quad (2.56)$$

где $P_i(t)dt$ – вероятность того, что за промежуток времени от t до $t + dt$ атом, находящийся на уровне E_i , испытает спонтанный переход.

Число частиц, испустивших фотоны за время от t до $t + dt$ равно согласно (2.54) и (2.55)

$$-dN_i = A_i N_{i0} e^{-A_i t} dt.$$

Тогда вероятность $P_i(t)dt$ определяется как

$$-\frac{dN_i}{N_{i0}} = A_i e^{-A_i t} dt.$$

Теперь найдем среднюю продолжительность жизни возбужденного состояния τ_i :

$$\tau_i = \bar{t} = \int_0^{\infty} t A_i e^{-A_i t} dt = \frac{1}{A_i} \int_0^{\infty} t A_i e^{-A_i t} d(A_i t) = \frac{1}{A_i}$$

(Здесь учтено, что $\int_0^{\infty} Z e^{-Z} dZ = 1$, где $Z = A_i t$).

Таким образом, средняя продолжительность нахождения частицы в возбужденном состоянии равна обратной полной вероятности спонтанного испускания

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} = \frac{1}{\sum_k A_{ik}}. \quad (2.57)$$

Обычно время жизни электронных состояний атомов и молекул с энергиями возбуждения порядка нескольких электронвольт, что соответствует испусканию в видимой и близкой ультрафиолетовой области, имеет порядок 10^{-8} с , т.е. $A_{ik} = 10^8 \text{ с}^{-1}$. Например для дублета натрия

$$\lambda_{Na} = 5890 \text{ Å};$$

$$\tau_{Na} = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ c} ;$$

$$A_{Na} = 2,7 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1} .$$

Так как τ_i – средняя продолжительность существования частицы в возбужденном состоянии, т. е. среднее время, спустя которое частица испустит фотон, то $A_i = 1/\tau_i$ есть среднее число фотонов, испускаемых частицей за единицу времени, если ее каждый раз возбуждать вновь сразу после момента испускания фотона.

Следует иметь в виду, что время жизни в общем случае определяет полную вероятность спонтанных переходов с данного верхнего уровня i на все нижние k и является характеристикой именно этого верхнего уровня i , а не отдельного перехода.

В общем случае, в реальных условиях возбужденные частицы теряют энергию не только на излучение, но и на так называемые безызлучательные переходы, которые осуществляются, в частности, при столкновениях частиц (энергия возбуждения переходит в кинетическую энергию частицы). Обозначим вероятность безызлучательного перехода через C_i . Тогда закон убывания по аналогии с (2.55) можно записать в виде:

$$N_i = N_{i0} e^{-(A_i + C_i)t} . \quad (2.58)$$

В этом случае средняя длительность жизни возбужденного состояния

$$\tau'_i = \frac{1}{A_i + C_i} = \frac{1}{A_i} \frac{A_i}{A_i + C_i} = \frac{\tau_i}{\gamma_i} , \quad (2.59)$$

т.е.

$$\tau'_i < \tau_i \quad \text{в} \quad \gamma_i = 1 + \frac{C_i}{A_i} \quad \text{раз.}$$

Таким образом, при наличии безызлучательных переходов сокращается длительность существования возбужденных состояний. Наряду с уменьшением времени жизни происходит и уменьшение числа испускаемых фотонов, следовательно, уменьшается интенсивность испускания (так называемое тушение).

Число испускаемых фотонов также уменьшается в γ_i раз:

$$N'_{i0} = \frac{1}{\gamma_i} N_{i0} ,$$

т. е., если бы не было безызлучательных переходов, то высвечивались бы все N_{i0} частиц.

В связи с этим в спектроскопии вводится понятие о *квантовом выходе испускания*, как об отношении числа испущенных фотонов N'_{i0} к числу поглощенных фотонов N_{i0} (равное числу возбужденных атомов), т.е.

$$\beta_i = \frac{N'_{i0}}{N_{i0}} = \frac{A_i}{A_i + C_i} = \frac{1}{\gamma_i} \quad (2.60)$$

Если вероятности спонтанных переходов с данного возбужденного уровня равны нулю или очень малы, то атомная система при отсутствии внешнего воздействия может находиться на таком уровне (называемом *метастабильным*) весьма долгое время. Для метастабильных уровней время жизни будет определяться вероятностью безызлучательных переходов, а квантовый выход, соответственно будет близок к нулю. В предельном случае $A_i = 0$ и поглощение отсутствует ($\beta_i = 0$), т.е. возбуждение за счет электромагнитного излучения вообще невозможно. Наличие метастабильных уровней важно при подборе рабочих сред для лазеров.

2.2.3. Дипольное излучение. Вероятность спонтанного перехода

Коэффициенты Эйнштейна для спонтанного испускания и поглощения, связанные между собой соотношением (2.49), могут быть выражены через величину, характеризующую переход и определяющуюся свойствами комбинирующих уровней рассматриваемой атомной системы. Такой величиной является *электрический или магнитный момент перехода* – величина, соответствующая, с классической точки зрения, амплитуде изменения электрического или магнитного момента системы. Согласно классической электродинамике испускание и поглощение связано с изменением этих моментов во времени.

Рассмотрим важнейший тип излучения – *электрическое дипольное излучение*, связанное с изменением дипольного момента системы. Будем исходить из результатов классической теории излучения и перейдем от них, на основе принципа соответствия между классической и квантовой теорией, к вероятностям квантовых переходов.

Согласно классической электродинамике свободная система электрических зарядов, движущихся с ускорением, непрерывно теряет энергию в виде излучения. Допустим, что положительный заряд атома связан с большой массой, и его можно считать неподвижным, тогда как более легкий отрицательный заряд (электрон) совершает относительно него

колебания. Такая система представляет собой линейный осциллятор. С электрической точки зрения эта система является диполем. Электрические свойства диполя характеризуются величиной, называемой *дипольным моментом*.

При незначительном затухании можно считать, что заряд $\pm e$ совершает линейные гармонические колебания с амплитудой \vec{a} и круговой частотой $\omega = 2\pi\nu$ около положения равновесия по закону

$$\vec{q} = \vec{a} \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.61)$$

где φ – начальная фаза. Соответствующий дипольный момент равен

$$\vec{P} = \pm e\vec{q} = \pm e\vec{a} \cos(\omega t + \varphi) = \vec{P}_0 \cos(\omega t + \varphi). \quad (2.62)$$

Энергия излучения осциллятора – полная энергия излучения, испускаемая при гармоническом колебании заряда во всех направлениях в единицу времени, – определяется известной формулой классической теории излучения:

$$W = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 \vec{P}}{dt^2} \right|^2 = \frac{2e^2}{3c^3} \left| \frac{d^2 \vec{q}}{dt^2} \right|^2. \quad (2.63)$$

Подстановка ускорения

$$\ddot{\vec{q}} = -\omega^2 \vec{a} \cos(\omega t + \varphi) = -\omega^2 \vec{q}$$

и усреднение по времени (поскольку мы не в состоянии следить за колебаниями с частотой $\omega \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$, что соответствует видимому диапазону) дают

$$\overline{W} = \frac{2e^2 \omega^4}{3c^3} |\vec{a}|^2 \overline{\cos^2(\omega t + \varphi)} = \frac{e^2 \omega^4}{3c^3} |\vec{a}|^2 \quad (2.64)$$

(среднее значение $\overline{\cos^2(\omega t + \varphi)} = \frac{1}{2}$).

Таким образом, энергия излучения осциллятора пропорциональна, согласно классической теории, четвертой степени частоты и квадрату амплитуды колебаний.

Если ввести амплитуду

$$\vec{P}_0 = \pm e\vec{a} \quad (2.65)$$

колебаний дипольного момента согласно (2.62), то (2.64) запишется в виде

$$\overline{W} = \frac{\omega^4}{3c^3} |\vec{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3c^3} \nu^4 |\vec{P}_0|^2. \quad (2.66)$$

Выражение (2.66) справедливо не только для одного заряда, колеблющегося с частотой ν , но и для произвольной системы таких зарядов, характеризуемой суммарным дипольным моментом

$$\vec{P} = \sum_i e\vec{r}_i,$$

где \vec{r}_i – радиус-вектор i -го заряда (для атома \vec{r}_i – радиус-вектор i -го электрона относительно ядра).

С точки зрения квантовой теории число испускаемых фотонов при энергии излучения \overline{W} (2.66) определяется выражением

$$\frac{\overline{W}}{h\nu} = \frac{2\pi\omega^3}{3hc^3} |\vec{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3hc^3} \nu^3 |\vec{P}_0|^2. \quad (2.67)$$

Правильная формула для числа фотонов частотой ν_{ik} , испускаемых в единицу времени при переходе с уровня E_i на уровень E_k получается, если в (2.67) заменить классическую амплитуду \vec{P}_0 колебаний дипольного момента на $2\vec{P}_{ik}$, где \vec{P}_{ik} – *дипольный момент перехода*, характеризующий данный переход и зависящий от свойств комбинирующих уровней. Дипольный момент перехода представляет с точки зрения квантовой механики амплитуду матричного элемента дипольного момента, взятого по волновым функциям начального и конечного состояний, зависящих от времени. Этот матричный элемент равен

$$\vec{P}_{ik} = \int \psi_i^*(x, t) \vec{P}(x) \psi_k(x, t) dx, \quad (2.68)$$

где через x обозначена совокупность координат, от которых зависят волновые функции и дипольный момент. Представляя волновые функции стационарных состояний в виде

$$\psi_i(x, t) = \psi_i(x) e^{-2\pi i \frac{E_i}{h} t}, \quad \psi_k(x, t) = \psi_k(x) e^{-2\pi i \frac{E_k}{h} t},$$

получим

$$\vec{p}_{ik} = e^{\frac{2\pi i(E_i - E_k)t}{h}} \int \psi_i^*(x) \vec{P}(x) \psi_k(x) dx, \quad (2.69)$$

т. е. матричный элемент дипольного момента изменяется со временем с частотой $\nu = \nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$ перехода, а его амплитуда равна

$$\vec{P}_{ik} = \int \psi_i^*(x) \vec{P}(x) \psi_k(x) dx \quad (2.70)$$

Запишем (2.69) в виде

$$\vec{p}_{ik} = \vec{P}_{ik} e^{2\pi i \nu_{ik} t} \quad (2.71)$$

Полный момент классического диполя (см. (2.62)) перепишем в виде

$$\vec{P} = \vec{P}_0 \cos \omega t = \vec{P}_0 \frac{e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}}{2} = \frac{1}{2} \vec{P}_0 e^{2\pi i \nu t} + \frac{1}{2} \vec{P}_0 e^{-2\pi i \nu t}. \quad (2.72)$$

Таким образом, квантовая амплитуда \vec{P}_{ik} вдвое меньше классической \vec{P}_0

$$\vec{P}_0 = 2\vec{P}_{ik}. \quad (2.73)$$

Заменяя в (2.67) \vec{P}_0 в соответствии с (2.73), получим

$$\frac{W_{ik}}{h \nu_{ik}} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 |\vec{P}_{ik}|^2 \quad (2.74)$$

где W_{ik} – энергия, испускаемая системой в единицу времени.

Число фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$, испускаемых свободной системой в единицу времени (число фотонов на одну возбужденную частицу), согласно (2.35) представляет вероятность A_{ik} спонтанного перехода с уровня E_i на уровень E_k . А потому

$$A_{ik} = \frac{W_{ik}}{h \nu_{ik}} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 |\vec{P}_{ik}|^2. \quad (2.75)$$

Формула (2.75) является основной формулой, определяющей вероятность спонтанных переходов. Оценим величину A_{ik} для $\lambda = 4000 \text{ \AA}$. Поскольку $P_{ik} \approx ea$, где заряд электрона $e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ед.СГСЭ}$, $a \approx 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ (размер атома) и значение остальных констант известно: $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $h = 6,23 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$, то сделав подстановку, получим $A_{ik} \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$, а время жизни соответственно $\tau \approx 10^{-8} \text{ с}$.

Получив выражение для спонтанного перехода A_{ik} , можно получить, согласно (2.49), выражение и для эйнштейновского коэффициента поглощения

$$B_{ki} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\vec{P}_{ik}|^2, \quad (2.76)$$

для вынужденного испускания:

$$B_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\vec{P}_{ik}|^2. \quad (2.77)$$

Основная формула (2.75) применима к случаю перехода между невырожденными уровнями. В случае вырожденных уровней E_i и E_k спонтанные переходы $i\alpha \rightarrow k\beta$ между отдельными состояниями, соответствующими этим уровням ($\alpha = 1, 2, \dots, g_i$ и $\beta = 1, 2, \dots, g_k$, где g_i и g_k — степени вырождения), характеризуются, аналогично (2.35), вероятностями

$$A_{i\alpha, k\beta} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 |\vec{P}_{i\alpha, k\beta}|^2, \quad (2.78)$$

где $P_{i\alpha, k\beta}$ — дипольный момент отдельного перехода.

Общая вероятность перехода $E_i \rightarrow E_k$ определяется суммированием $|\vec{P}_{i\alpha, k\beta}|^2$ по всем невырожденным состояниям энергетического уровня E_i (суммирование по α) и E_k (суммирование по β):

$$S_{ik} = \sum_{\alpha, \beta} |\vec{P}_{i\alpha, k\beta}|^2, \quad (2.79)$$

Последняя величина называется *силой перехода* и характеризует действие всей совокупности осцилляторов отдельных переходов $i\alpha \rightarrow k\beta$.

Вероятности переходов выразятся через силу перехода S_{ik} как:

$$A_{ik} = \frac{1}{g_i} \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 S_{ik}, \quad (2.80)$$

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki} = \frac{1}{g_i} \frac{8\pi^3}{3h^2} S_{ik} \quad (2.81)$$

Сила перехода S_{ik} всегда делится на степень вырождения начального уровня, то есть того, с которого происходит переход.

Дипольный момент $\vec{P}_{i\alpha, k\beta}$ является векторной величиной, характеризующей, согласно наглядным представлениям, гармонический осциллятор, который можно сопоставить данному переходу. Этот осциллятор колеблется вдоль направления $\vec{P}_{i\alpha, k\beta}$ с частотой $\nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$ и с амплитудой, равной абсолютной величине $|P_{i\alpha, k\beta}|$. Через квадраты амплитуд колебаний осцилляторов $|P_{i\alpha, k\beta}|^2$ определяются согласно формулам (2.79)-(2.81) вероятности переходов в испускании и поглощении. В случае невырожденных уровней переходу $i \rightarrow k$ соответствует один вполне определенный осциллятор, а в случае вырожденных уровней – совокупность осцилляторов для определенных переходов $i\alpha \rightarrow k\beta$.

2.2.4. Силы осцилляторов

По классической теории испускание и поглощение монохроматического света обусловлено наличием в атоме осцилляторов, частота колебаний которых соответствует частоте наблюдаемой спектральной линии. При этом процесс испускания или поглощения происходит непрерывно во времени. В квантовой теории эти процессы имеют характер мгновенных актов, разделённых некоторым промежутком времени, в течение которого атом находится в стационарном энергетическом состоянии. Несмотря на различия точек зрения квантовой и классической теорий, между ними можно найти соответствие, если рассматривать излучение огромного числа частиц, так называемых ансамблей. В этом случае можно сказать, что классический осциллятор приближённо воспроизводит среднее статическое поведение квантового ансамбля частиц. Соответствие, существующее между излучением классического осциллятора и вероятностями квантовых переходов, позволяет ввести для характеристики переходов особую величину – *силу осциллятора*. Через силы осцилляторов

могут быть выражены вероятности переходов, и они же в классической теории служат мерой интенсивности спектральной линии и дисперсии вещества.

Для вычисления вероятности переходов необходимы приближённые квантовомеханические методы, однако, введя силы осцилляторов, для них можно дать феноменологические выражения. Силы осцилляторов можно непосредственно измерять при исследовании поглощения и дисперсии.

Физический смысл силы осциллятора заключается в следующем. С классической точки зрения атом, находящийся на уровне k , представляет собой один определённый осциллятор. Поглощение одноэлектронным атомом в спектральном интервале вблизи собственной частоты перехода атома ν_{ik} можно описывать как поглощение классического осциллятора с зарядом $q = -e$. С квантовой точки зрения в атоме поглощение света происходит не на одной частоте, а на многих (бесконечном количестве) частотах, соответствующих переходам с уровня E_k на все вышележащие уровни E_i (рис. 2.3), которые оптически связаны с E_k . Каждый из переходов вносит в полное поглощение атома долю, которую охарактеризуем числом f_{ik} . По сказанному выше, величина f_{ik} должна была бы называться *числом осцилляторов*, приходящихся на один атом, но в силу исторических обстоятельств сохраняется старое название – *сила осцилляторов*.

Если рассматривать поглощение ансамбля атомов с полным числом атомов данного сорта N , приходящихся на единицу объёма ($N = N_k$), то число осцилляторов $N_\nu(\nu_{ik})$ может не совпадать с числом атомов N в единице объёма, находящихся в основном состоянии.

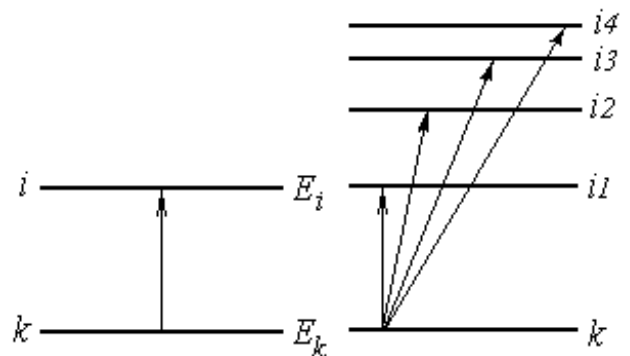


Рисунок 2.3

Например, каждый атом может содержать несколько одинаковых осцилляторов или, наоборот, один осциллятор определённого сорта может в среднем приходиться на несколько атомов. Отношение

$$\frac{N_\nu}{N} = f_\nu, \quad \text{где } \nu = \nu_{ik} \quad (2.82)$$

носит название *силы осциллятора*. В классической теории мощность излучения единицы объёма пропорциональна энергии, излучаемой колеблющимся электроном (осциллятором) в единицу времени и числу излучающих осцилляторов N_ν , в то время как в квантовой теории мощность

излучения единицы объёма определяется вероятностью перехода A_{ik} и населённостью исходного уровня N_i .

Рассмотрим связь между силой осциллятора f_{ik} и вероятностью перехода A_{ik} . Пусть имеем осциллятор с начальной энергией

$$U_0 = \frac{1}{2} m \omega^2 a_0^2, \quad (2.83)$$

где a_0 – начальная амплитуда колебаний. Потеря энергии классического осциллятора во всех направлениях в единицу времени согласно (2.64) равна

$$-\frac{dU}{dt} = \langle W \rangle = \frac{e^2}{3c^3} \omega^4 a^2, \quad (2.84)$$

где a – амплитуда колебаний для момента времени t . Последнее выражение представим в виде

$$-\frac{d}{dt}(U) = -\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} m \omega^2 a^2\right) = \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 \left(\frac{2e^2 \omega^2}{3c^3 m}\right), \quad (2.85)$$

или

$$-\frac{dU}{dt} = \frac{2e^2 \omega^2}{3c^3 m} U = \gamma_0 U, \quad \text{где } \gamma_0 = \frac{2e^2 \omega^2}{3c^3 m}. \quad (2.86)$$

Интегрируя, получим

$$U = U_0 e^{-\gamma_0 t}. \quad (2.87)$$

Коэффициент затухания

$$\gamma_0 = \frac{2e^2 \omega^2}{3c^3 m} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3c^3 m} \quad (2.88)$$

не зависит от начальной амплитуды и начальной энергии колебаний. Он имеет размерность c^{-1} . При определённой частоте колебаний ν коэффициент затухания γ_0 имеет вполне определённое значение. Для видимой области спектра ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$, $\nu/c = 1/\lambda = 20000 \text{ см}^{-1}$) $\gamma_0 = 0,88 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, если в начальный момент времени имелось N_0 осцилляторов и их полная энергия была $N_0 U_0$, то затем энергия убывает согласно выражению (2.87) по закону

$$N_0 U = N_0 U_0 e^{-\gamma_0 t}. \quad (2.89)$$

Сопоставим этот результат с потерей энергии N_0 возбуждёнными частицами. По квантовой теории для случая, когда имеется лишь один возможный переход с энергетического уровня E_i на уровень E_k (E_k – основной уровень), число N_0 возбуждённых частиц будет убывать по экспоненциальному закону $N = N_0 e^{-A_0 t}$ ($N = N_i$, $N_0 = N_{i0}$, $A_0 = A_{ik} = A_i$), а их полная энергия $N h \nu$ будет уменьшаться согласно аналогичному соотношению

$$N h \nu = N_0 h \nu e^{-A_0 t}. \quad (2.90)$$

Сравнение классического результата (2.89) и квантового (2.90) показывает, что оба закона дают одинаковое убывание полной энергии со временем, если полагать

$$A_0 = A_i = \gamma_0$$

а при $U_0 = h \nu$ они в точности совпадут. Различие классической картины и действительно наблюдающихся квантовых процессов состоит в том, что классические осцилляторы с начальной энергией $h \nu$ будут терять её постепенно, все одинаковым образом, а действительное испускание будет происходить квантовым образом порциями $h \nu$, отдаваемыми целиком разными частицам в различные моменты времени.

Коэффициент затухания γ_0 с квантовой точки зрения, подтверждённой опытом, определяет вероятность перехода с данной частотой $\nu = \nu_{ik} = (E_i - E_k)/h$.

Значение вероятности перехода $A_0 = A_{ik} = A_i$, дающей такой же закон затухания спонтанного излучения с коэффициентом затухания γ_0 как и для дипольного излучения упруго связанного электрона (осциллятора), согласно классической теории

$$A_0 = \gamma_0 = \frac{2e^2\omega^2}{3c^3m} = \frac{8\pi^2e^2\nu^2}{3c^3m}. \quad (2.91)$$

Действительная вероятность перехода A_{ik} с частотой $\nu = \nu_{ik}$ в общем случае отличается от A_0 , и зависит, кроме всего прочего, ещё и от свойств комбинирующих уровней.

Определим силу осциллятора f_{ik} для данного перехода A_{ik} , как отношение действительной вероятности перехода к A_0 :

$$f_{ik} = \frac{A_{ik}}{A_0} \quad \text{или} \quad A_{ik} = f_{ik} A_0. \quad (2.92)$$

При $f_{ik} = 1$ получаем вероятность перехода $A_{ik} = A_0 = \gamma_0$.

Таким образом, величина $A_0 = \gamma_0$ представляет естественную единицу измерения вероятностей спонтанного перехода, а *сила осциллятора* характеризует как бы *долю участия* классического осциллятора (например колеблющихся электронов в атоме) в данном квантовом переходе.

Согласно (2.91) и (2.92)

$$f_{ik} = \frac{3c^3m}{8\pi^2e^2\nu^2} A_{ik}, \quad \text{и обратно} \quad A_{ik} = \frac{8\pi^2e^2\nu^2}{3c^3m} f_{ik}. \quad (2.93)$$

В отличие от A_{ik} величина f_{ik} является безразмерной величиной (безразмерной вероятностью в единицах A_0 или относительной вероятностью).

Пользуясь формулами, определяющими связь между коэффициентами Эйнштейна, можно перейти к вероятности поглощения $B_{ik} \rho(\nu)$.

Различают силы осцилляторов для испускания f_{ik} , которые считаются отрицательными ($f_{ik} < 0$), и силы осцилляторов для поглощения, которые считаются положительными ($f_{ki} > 0$) и

$$f_{ki} = -\frac{g_i}{g_k} f_{ik}, \quad (2.94)$$

где g_i, g_k – кратности вырождения соответствующих уровней. Тогда для поглощения получим

$$f_{ki} = \frac{3m\hbar\nu}{\pi e^2} B_{ki}, \text{ и наоборот } B_{ki} = \frac{\pi e^2}{3m\hbar\nu} f_{ki} \quad (2.95)$$

Для дипольного излучения, обусловленного электрическими дипольными переходами выполняется *правило сумм сил осцилляторов Томаса – Куна*:

Сумма сил осцилляторов, соответствующих всем возможным переходам с заданного уровня E_k на все другие уровни E_i , рассчитанная на одну степень свободы электрона равна единице:

$$\sum_i f_{ki} = 1 \quad (2.96)$$

Силы осцилляторов и вероятности переходов быстро убывают при росте квантового числа n . Так сила осциллятора первой линии серии Лаймана ($k=1 \rightarrow i=2$) $f_{12} = 0,4162$, а третьей ($k=1 \rightarrow i=4$) $f_{14} = 0,0139$.

2.3. Интенсивности в спектрах

2.3.1. Мощности испускания и поглощения и населенности уровней

Основной экспериментальной характеристикой спектров атомов и молекул, наряду с частотами спектральных линий, являются их интенсивности.

Интенсивности в спектрах испускания непосредственно связаны с энергией, испускаемой возбужденными частицами в источниках излучения. Интенсивности в спектрах поглощения связаны с коэффициентами поглощения исследуемого вещества, которая, в свою очередь, зависит от энергии, поглощаемой частицами этого вещества.

Число процессов испускания и поглощения в единицу времени для спонтанного $Z_{ik}^{(cn)}$, вынужденного $Z_{ik}^{(вын)}$ испускания и поглощения $Z_{ki}^{(ногл)}$ равны произведению вероятностей переходов A_{ik} , $B_{ik}\rho(\nu)$ и $B_{ki}\rho(\nu)$ на населенности исходных уровней – верхнего N_i и нижнего N_k :

$$Z_{ik}^{(cn)} = A_{ik} N_i, \quad Z_{ik}^{(вын)} = B_{ik} \rho(\nu) N_i, \quad Z_{ki}^{(ногл)} = B_{ki} \rho(\nu) N_k \quad (2.97)$$

Мощности испускания и поглощения (энергии испускаемые и поглощаемые в единице объема в единицу времени) соответственно получим, умножая числа (2.61) на энергию фотона $h\nu_{ik} = E_i - E_k$:

$$W_{ik}^{(cn)} = h\nu A_{ik} N_i, \quad W_{ik}^{(вын)} = h\nu B_{ik} \rho(\nu) N_i, \quad W_{ki}^{(ноэл)} = h\nu B_{ki} \rho(\nu) N_k. \quad (2.98)$$

(Формально выражения (2.98) используются в спектроскопии и при определении интенсивности спектральных линий, зависящей от энергии регистрируемой в единицу времени единицей поверхности приемника излучения).

Населенности N_i и N_k , входящие в (2.98), зависят от *распределения частиц по уровням энергии*. Поскольку населенность N_j заданного уровня энергии E_j пропорциональна общему числу частиц N_0 в единице объема и числу g_j состояний с заданной энергией, т.е. степени вырождения (статистическому весу) этого уровня энергии, то N_j можно представить в виде

$$N_j = g_j N_0 \varphi_j, \quad (2.99)$$

где

$$\varphi_j = \frac{1}{g_j} \frac{N_j}{N_0}$$

– *функция распределения частиц по дискретным состояниям* (доля всех частиц, находящихся в каждом из состояний с энергией E_j). Для отдельной частицы φ_j дает *вероятность* ее нахождения на g_j -кратно вырожденном уровне E_j .

Общее число частиц равно

$$N_0 = \sum_j N_j = N_0 \sum_j g_j \varphi_j,$$

откуда

$$\sum_j g_j \varphi_j = 1. \quad (2.100)$$

Формула (2.100) представляет очевидное условие, что сумма вероятностей нахождения частицы во всех возможных квантовых состояниях равна единице.

Населенности уровней и вид функции распределения зависят прежде всего от того, находится ли вещество в состоянии термодинамического равновесия.

Рассмотрим населенность уровней при наличии *термодинамического равновесия*, когда *населенность полностью определяется температурой вещества T* . В общем случае такое рассмотрение служит основой для

определения интенсивности в спектрах испускания и поглощения как при наличии равновесия, так и при его нарушениях.

Для вещества, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, распределение частиц по уровням дается законом Максвелла-Больцмана. Этот закон для дискретных уровней можно записать в виде

$$N_i = g_i N_0 A e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (2.101)$$

где A – одинаковый для всех уровней множитель, зависящий от абсолютной температуры T . Формула (2.101) представляет собой частный случай формулы (2.99), когда

$$\varphi_i = A e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (2.102)$$

Множитель A можно найти, если просуммировать (2.102) по всем уровням и учесть (2.100). Тогда

$$\sum_i g_i \varphi_i = \sum_i g_i A e^{-\frac{E_i}{kT}} = A \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = 1,$$

откуда

$$A = \frac{1}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{1}{Z}, \quad (2.103)$$

где Z – статистическая сумма (сумма по состояниям)

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.104)$$

Закон (2.101) определяет абсолютную населенность уровней E_i в состоянии термодинамического равновесия. Отношение населенностей двух уровней E_i и E_k в соответствии с (2.101) равно

$$N_i / N_k = (g_i / g_k) e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}}. \quad (2.105)$$

Оно не зависит от общего числа частиц и от значения множителя A и определяется, с точностью до множителя g_i/g_k , отношением разности $\Delta E = E_i - E_k$ энергий двух рассматриваемых уровней и тепловой энергии kT , где T – абсолютная температура, а k – постоянная Больцмана. Пользуясь (2.105), запишем формулу, определяющую абсолютную населенность уровня E_i , выраженную через населенность N_1 основного уровня

$$N_i = (g_i/g_k) N_1 e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}} \quad (2.106)$$

В формулах для населенности уровней энергии, как абсолютной (2.105), так и относительной (2.106), показательный множитель различным образом зависит от температуры, смотря по тому, мала или велика разность энергий $\Delta E = E_i - E_k$ по сравнению с kT . Если ΔE мало по сравнению с kT , т.е.

$$\alpha = \frac{\Delta E}{kT} \ll 1,$$

то экспонента близка к единице, и приближенно

$$e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT}.$$

Населенность в данном случае мало зависит от температуры – небольшое ее изменение с температурой пропорционально $1/T$. В случае, если ΔE велико по сравнению с kT , т.е.

$$\alpha = \frac{\Delta E}{kT} \gg 1,$$

то экспонента весьма резко зависит от температуры – при увеличении температуры в два раза она увеличивается в

$$\frac{e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}}{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} = e^{\frac{\Delta E}{2kT}}$$

раз, что при условии $\alpha = (\Delta E/kT) \gg 1$ может оказаться очень большим числом.

Отметим, что когда $\Delta E = E_i - E_k$ велико по сравнению с kT для всех возбужденных уровней энергии, то их населенности будут малы по сравнению с населенностью основного уровня (в $e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \ll 1$), и можно положить

$$N_i \sim N_0,$$

и
$$N_i = (g_i/g_1) N_0 e^{-\frac{E_i - E_1}{kT}}, \quad (2.107)$$

где N_0 – общее число частиц данного рода в единице объема.

Покажем это, сделав некоторые числовые оценки N_i . При комнатной температуре $T = 300$ К, $kT \approx 0,025$ эв и разности энергий между двумя уровнями $\Delta E = h\nu \approx 0,5$ эв (что соответствует длине волны $\lambda = 2,5$ мкм) получим $\alpha \approx 20$. Тогда число частиц на возбужденном уровне, лежащем выше основного на 0,5 эв составит (для простоты положим $g_i = g_1$)

$$N_i = N_0 \cdot 2 \cdot 10^{-9}.$$

Для газа при нормальных условиях в 1 см^3 содержится $N_0 = 2,7 \cdot 10^{19}$ частиц (число Лошмидта). Следовательно, число возбужденных частиц в 1 см^3 будет составлять незначительную долю от их общего числа:

$$N_i = 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 2 \cdot 10^{-9} \approx 5 \cdot 10^{10}.$$

Уже при разности энергий $\Delta E \approx 1$ эв ($\lambda = 1,25$ мкм) $\alpha \approx 40$, и для N_i получим

$$N_i = 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 4 \cdot 10^{-18} \approx 10^2,$$

т.е. в 1 см^3 будет содержаться всего 100 возбужденных частиц.

Даже для высоких температур и при значительной разности энергий, например $T \approx 6000$ К (температура на поверхности Солнца) и $\Delta E \approx 5$ эв ($\lambda = 0,25$ мкм, что соответствует ультрафиолетовой области), $\alpha \approx 10$ и получаем

$$N_i = 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 4,5 \cdot 10^{-5} \approx 10^{15},$$

т.е. число возбужденных частиц составляет около 0,01 – 0,001% от общего числа частиц.

Приведенные числовые оценки иллюстрируют возможность определения абсолютных населенностей уровней по формуле (2.107) (для ультрафиолетового и видимого диапазонов).

2.3.2. Основные законы равновесного излучения

Наиболее распространенным в природе видом электромагнитного излучения является тепловое излучение. Тепловое излучение происходит за счет внутренней энергии вещества и поэтому свойственно всем телам при любой температуре, отличной от $T = 0$ К.

Каждое тело может не только испускать, но и поглощать тепловое излучение. В изолированной термодинамической системе испускание и поглощение теплового излучения приводит к тому, что в конце концов устанавливается такая температура, при которой распределение энергии между телом и излучением остается неизменным для каждой длины волны. Состояние системы «тело-излучение» при этом будет равновесным.

Излучение, находящееся в равновесии с веществом называют *равновесным* или *излучением абсолютно черного тела* (тёла, полностью поглощающего всю энергию падающего на него излучения). Из всех видов излучения равновесным может быть только тепловое излучение. Все остальные виды свечения, возбуждаемые за счет любого вида энергии, кроме внутренней (тепловой), объединяются под общим названием «люминесценция».

Хотя равновесное излучение обладает сплошным спектром, зависящим только от температуры, но не от рода вещества, а спектры, зависящие от рода вещества, в том числе дискретные спектры, получаются лишь при отсутствии полного термодинамического равновесия, законы равновесного излучения играют в спектроскопии важную роль. Многие вопросы спектроскопии, касающиеся интенсивностей в спектрах, нельзя понять без отчетливых представлений об условиях равновесия излучения.

Рассмотрим конспективно основные законы равновесного излучения, или, иначе, излучения абсолютно черного тела.

Равновесие вещества и излучения всегда осуществляется в некотором объеме. Излучение, распределенное по объему, можно характеризовать интегральной плотностью ρ – полной энергией излучения в единице объема – и определяющей его спектральный состав спектральной плотностью ρ_ν – энергией излучения в единице объема, рассчитанной на единицу интервала частот.

Тогда плотность излучения с частотами от ν до $\nu + d\nu$ равна $\rho_\nu d\nu$ и полная плотность излучения

$$\rho = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu. \quad (2.108)$$

Полная *плотность излучения* дается законом *Стефана-Больцмана*

$$\rho = aT^4, \quad (2.109)$$

т. е. полная (интегральная) плотность равновесного излучения пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры. Постоянная a равна

$$a = 7,564 \cdot 10^{-15} \text{ эрг/см}^3 \text{ град}^4 \quad (2.110)$$

и, из-за ее малости, энергия, приходящаяся на излучение, даже при высоких температурах мала по сравнению с энергией вещества.

Спектральная плотность равновесного излучения описывается *формулой Планка*.

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2.111)$$

Следует иметь в виду, что на опыте мы имеем дело не с плотностью излучения ρ , а с *потоком энергии излучения*. При скорости распространения c через единичную площадку с нормалью, образующей угол θ с направлением распространения, будет проходить поток $c\rho \frac{d\Omega}{4\pi} \cos\theta$. Полный поток через эту площадку по всем направлениям в пределах телесного угла 2π получится интегрированием по θ от 0 до $\pi/2$ и по азимуту φ – от 0 до 2π :

$$\varepsilon = \frac{c\rho}{4\pi} \int \cos\theta d\Omega = \frac{c\rho}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{c}{4} \rho. \quad (2.112)$$

Согласно (2.109) и (2.112) полная испускательная способность (полный поток излучения)

$$\varepsilon = \frac{c}{4}\rho = \frac{ca}{4}T^4 = \sigma T^4, \quad (2.113)$$

где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-4} \cdot \text{сек}^{-1} = 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-4}$.

Эта формула была получена экспериментально Стефаном в 1875 г. и выведена Больцманом в 1884 г. на основе методов термодинамики.

При применении законов равновесного излучения следует учитывать, для каких величин они даются – для плотностей излучения или для потоков.

Формула Планка (2.111) содержит все основные законы равновесного излучения. В предельном случае малых частот $h\nu \ll kT$,

раскладывая в ряд $e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \approx \frac{h\nu}{kT}$, получаем формулу Рэлея-Джинса, установленную Рэлеем и Джинсом исходя из теории классической статистики о распределении энергии по степеням свободы

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT. \quad (2.114)$$

Таким образом, при малых частотах спектральная плотность излучения ρ_ν возрастает пропорционально ν^2 ; существенно, что при заданной частоте ρ_ν , пропорционально T и сравнительно медленно увеличивается с повышением T . В предельном случае больших частот, $h\nu \gg kT$, в знаменателе формулы (2.111) $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$ и при пренебрежении единицей получается формула Вина

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (2.115)$$

Перепишем ее в виде закона смещения Вина об относительном распределении энергии излучения по длинам волн (частотам). Для этого сделаем переход в выражении для плотности излучения от частот к длинам волн

$$\rho_\lambda = -\rho_\nu \frac{d\nu}{d\lambda} = -\rho_\nu \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{c}{\lambda} \right) = \rho_\nu \frac{c}{\lambda^2}$$

и

$$\int_0^{\infty} \rho_{\nu} d\nu = \int_0^{\infty} \frac{c}{\lambda^2} \rho_{\nu} d\lambda = \int_0^{\infty} \rho_{\lambda} d\lambda$$

Для ρ_{λ} тогда получаем

$$\rho_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}}} . \quad (2.116)$$

Максимум излучения находим из условия $\frac{d\rho_{\lambda}}{d\lambda} = 0$, которое дает трансцендентное уравнение $\frac{x e^x}{e^x - 1} = 5$, где $x = \frac{hc}{kT\lambda_{\max}}$.

Решение этого трансцендентного уравнения дает $x = 4,965$. Следовательно,

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} , \quad (2.117)$$

где b – постоянная Вина ($b = 0,2898 \text{ см} \cdot \text{град}$). Согласно (2.117) длина волны, на которую приходится максимум энергии равновесного теплового излучения, обратно пропорциональна температуре.

Из формулы Планка легко получается и закон Стефана-Больцмана, для чего поток излучения энергии запишем как

$$\varepsilon = \frac{c}{4} \rho = \frac{c}{4} \int_0^{\infty} \rho_{\nu} d\nu = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu .$$

Заменив переменную ν на $x = \frac{h\nu}{kT}$, искомое выражение перепишем так:

$$\varepsilon = \frac{2\pi k^4}{c^2 h^3} T^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{2\pi^3 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4 , \quad (2.118)$$

где учтено, что $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^3}{15}$, и получим пропорциональность четвертой степени абсолютной температуры полного потока излучения (полной испускательной способности черного тела).

Формула Планка охватывает и закон Кирхгофа:

$$\frac{W_{\nu}^{(cn)}}{W_{\nu}^{(ногл)}} = \rho_{\nu}, \quad (2.119)$$

т.е. отношение мощности спонтанного испускания к мощности, поглощенной данным телом, есть величина постоянная и равная спектральной плотности излучения.

2.3.3. Коэффициенты поглощения и определение вероятностей переходов по поглощению спектральных линий

При прохождении световой волны через вещество часть энергии волн затрачивается на возбуждение колебаний электронов. Частично эта энергия вновь возвращается излучению в виде вторичных волн, порождаемых электронами, частично же она переходит в энергию движения атомов, т.е. во внутреннюю энергию вещества. Поэтому интенсивность света при прохождении через вещество уменьшается – свет поглощается в веществе.

Обозначим величину потока излучения частоты ν , падающего на единичную площадку перпендикулярно к ней в направлении оси x (энергию излучения, падающего на площадку за единицу времени) через I_{ν} . Интенсивность света I_{ν} связана с объемной плотностью излучения ρ_{ν} той же частоты соотношением

$$I_{\nu} = c \rho_{\nu}(x) \quad (2.120)$$

Ослабление потока $-dI$ на пути от x до $x + dx$ за счет поглощения

$$-dI_{\nu} = \chi_{\nu} I_{\nu} dx \quad (2.121)$$

где χ_{ν} – коэффициент (или показатель) поглощения, определяющий поглощательную способность среды. Согласно (2.121)

$$\chi_{\nu} = -\frac{1}{I_{\nu}} \frac{dI_{\nu}}{dx}, \quad (2.122)$$

т.е. равен доле энергии, которая поглощается в единицу времени единицей объема, отнесенной к потоку излучения I_{ν} , или относительному изменению потока энергии на единицу длины.

Отношение этой энергии к плотности излучения

$$c \chi_\nu = -\frac{c}{I_\nu} \frac{dI_\nu}{dx} = \frac{1}{\rho_\nu(x)} \left(-\frac{dI_\nu}{dx} \right) \quad (2.123)$$

представляет собой так называемую *поглощательную способность*, т.е. отношение мощности поглощаемой энергии к плотности излучения.

В условиях термодинамического равновесия вещества (ансамбля излучающих частиц) с излучением, на квантовом языке, процессы испускания фотонов частицами должны полностью компенсироваться процессами поглощения фотонов, при этом объемная плотность излучения (см. 2.43)

$$\rho_\nu = \frac{A_{ik} N_i}{B_{ki} N_k - B_{ik} N_i} \quad (2.124)$$

Мощность испускания и поглощения находят путем умножения числа соответствующих переходов на энергию кванта $h\nu$. Таким образом ρ_ν , приобретает вид

$$\rho_\nu = \frac{h\nu A_{ik} N_i}{h\nu (B_{ki} N_k - B_{ik} N_i)} \quad (2.125)$$

Мощность испускания и поглощения, так же как и вероятности A_{ik} , $B_{ik}\rho(\nu)$ и $B_{ki}\rho(\nu)$, можно рассчитывать на единицу интервала частот и обозначить их через $W_\nu^{(cn)}$ и $W_\nu^{(ногл)}$. Тогда (2.125) примет вид

$$\rho_\nu = \frac{W_\nu^{(cn)}}{W_\nu^{(ногл)}} = \frac{h\nu N_i A_{ik}(\nu)}{h\nu [N_k B_{ki}(\nu) - N_i B_{ik}(\nu)]} \quad (2.126)$$

Здесь в числителе стоит мощность спонтанного испускания, а в знаменателе – разность мощностей поглощения и вынужденного испускания, т.е. мощность, фактически поглощаемая единицей объема при плотности излучения ρ_ν .

Отношение мощности поглощения $W_\nu^{(ногл)}$ и плотности излучения ρ_ν называют *объемной плотностью поглощательной способности* a_ν

$$a_\nu = \frac{W_\nu^{(ногл)}}{\rho_\nu} = \frac{h\nu N_k B_{ki} \rho_\nu}{\rho_\nu} = h\nu N_k B_{ki} \quad (2.127)$$

С другой стороны, поглощательная способность среды a_ν есть величина, равная $\chi_\nu c$ (см. 2.123). Следовательно, коэффициент поглощения связан с поглощательной способностью соотношением

$$\chi_\nu = \frac{1}{c} a_\nu. \quad (2.128)$$

Без учета вынужденного испускания на основании (2.127) получим

$$\chi_\nu = \frac{1}{c} h\nu N_k B_{ki}. \quad (2.129)$$

Таким образом, коэффициент поглощения пропорционален вероятности поглощения B_{ki} . Следовательно, если известны населенности комбинирующих уровней, то по коэффициенту поглощения можно определить вероятность поглощения.

Поскольку вероятность поглощения B_{ki} связана с силой осциллятора $f_{ki}(\nu)$ соотношением (см. 2.49, 2.93)

$$f_{ki}(\nu) = \frac{3c^3 m}{8\pi^2 e^2 \nu^2} A_{ik} = \frac{3h\nu m}{\pi e^2} B_{ki}, \quad (2.130)$$

то коэффициент поглощения можно записать еще так:

$$(\chi_\nu)_{ki} = \frac{1}{c} \frac{\pi e^2}{3m} N_k f_{ki}(\nu). \quad (2.131)$$

При поглощении из основного состояния (*резонансная линия поглощения*)

$$(\chi_\nu)_{ki} = \frac{1}{c} \frac{\pi e^2}{3m} N_0 f_{li}(\nu), \quad (2.132)$$

где N_0 – общее число частиц в единичном объеме (концентрация частиц).

Таким образом, по экспериментально определяемой величине коэффициента поглощения можно вычислить значения сил осциллятора по формуле

$$f_{li}(\nu) = \frac{1}{N_0} \frac{3cm}{\pi e^2} (\chi_\nu)_{li}. \quad (2.133)$$

В заключение отметим, что из соотношения (2.121) $-dI_\nu = \chi_\nu I_\nu dx$ следует закон Бугера (Закон Бугера-Ламберта-Беера)

$$I_\nu = I_{\nu 0} e^{-\chi_\nu x}. \quad (2.134)$$

Поглощение происходит по показательному закону и на разных частотах – по разному. Толщина поглощающего слоя равная $l_\nu = 1/\chi_\nu$ называется *пробегом излучения*.

2.3.4. Неравновесные спектры испускания и их интенсивности

Для равновесного излучения теория хорошо развита, однако реально наблюдаемые спектры, как правило, являются неравновесными: наблюдаемое излучение не находится в термодинамическом равновесии с веществом. В отличие от спектров поглощения, при изучении которых обычно наблюдается ослабление излучения, проходящего через вещество, находящееся в равновесии, при изучении спектров испускания очень часто приходится иметь дело с источниками излучения, в которых не только отсутствует равновесие излучения с веществом, но и само вещество находится в неравновесных состояниях. Населенность уровней энергии для частиц такого вещества может очень сильно отличаться от равновесной; весьма важны случаи, когда в самом веществе имеется лишь частичное равновесие (равновесие для определенных степеней свободы).

Процессы, в результате которых возникают спектры испускания, могут быть *стационарными* и *нестационарными*.

Испускаемое веществом излучение является постоянным во времени по интенсивности и спектральному составу, если причиной его служат *стационарные* процессы. При этом потери энергии на излучение непрерывно пополняются при помощи возбуждения вещества за счет соответствующего источника каким-либо способом – путем теплового (термического), оптического, электрического возбуждения.

Стационарные неравновесные процессы существенно отличаются от равновесных. При *равновесных процессах* потери энергии путём испускания компенсируются поглощением излучения той же интенсивности и того же спектрального состава, причем осуществляется *детальное*

равновесие для всех типов происходящих процессов излучения. Примером источника стационарного неравновесного излучения являются питаемые постоянным током электрические дуговые разряды.

Спектры стационарного неравновесного излучения получаются, если в источнике излучения вещество находится в термодинамическом равновесии по отношению ко всем степеням свободы и может быть охарактеризовано вполне определенной температурой. Распределение частиц по уровням определяется законом Максвелла - Больцмана:

$$N_j = g_j A e^{-\frac{E_j}{kT}}, \quad (2.135)$$

где A – одинаковый для всех уровней множитель, зависящий от абсолютной температуры. В данном случае имеет место равновесное или *температурное* испускание, а излучение называется *равновесным температурным* или *тепловым*. При этом, однако, излучение, подчиняясь соответствующим законам, не находится в термодинамическом равновесии с веществом и термин «равновесное» относится к состоянию излучающего вещества, в котором это равновесное распределение частиц по уровням сохраняется благодаря подводу каким-либо способом энергии извне и столкновениям между частицами.

В случае *нестационарных процессов излучения* спектры меняются во времени как по спектральному составу, так и по интенсивности. Такого рода испускание создают импульсные разряды, взрывы и т.д.

При термодинамическом равновесии в веществе населенности уровней N_i и N_k определяются законом

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}}, \quad (2.136)$$

где ν_{ik} – частота соответствующего перехода.

Отсюда температура вещества

$$T = - \frac{h\nu_{ik}}{k \ln \left(\frac{g_k N_i}{g_i N_k} \right)}. \quad (2.137)$$

Таким образом, в случае теплового равновесия отношение населенностей уровней определяет полностью температуру вещества.

В общем случае неравновесные спектры испускания по отношению к состоянию равновесия вещества источника излучения можно разделить на три основных типа.

Рассмотренные выше спектры испускания, когда в источнике излучения *вещество находится в термодинамическом равновесии* по отношению ко всем степеням свободы и может быть охарактеризовано, как находящееся при определенной температуре отнесем к *спектрам первого типа*.

Спектры второго типа получаются, когда в источнике излучения *вещество находится в частичном тепловом равновесии*, т. е. равновесное распределение частиц по энергиям осуществляется для некоторых степеней свободы.

Например, может осуществляться случай, когда для разных степеней свободы приближенно имеется равновесное распределение, соответствующее разным температурам. Типичным примером является плазма электрического разряда, которая может характеризоваться двумя температурами: электронной температурой T_e , порядка 10^4 - 10^5 °С (соответствующей максвелловскому распределению электронов по скоростям) и температурой атомов T_a и ионов $T_u \approx 10^3$ °С.

Как в случае спектров первого так и второго типов температуры могут быть определены из соотношения интенсивностей I_{ik}/I_{ji} двух линий испускания $i \rightarrow k$ и $j \rightarrow i$ данного атома или молекулы, если переходы между уровнями энергии соответствуют степеням свободы, для которых имеется равновесное распределение

$$\frac{I_{ik}}{I_{ji}} = \frac{\nu_{ik}}{\nu_{ji}} \frac{N_i}{N_j} \frac{A_{ik}}{A_{ji}} = \frac{\nu_{ik}}{\nu_{ji}} \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{E_j - E_i}{kT}} \cdot \frac{A_{ik}}{A_{ji}}. \quad (2.138)$$

Спектры испускания, соответствующие неполному равновесию в веществе, являются переходными к неравновесным *спектрам третьего типа*, когда в источнике излучения *вещество не находится в тепловом равновесии* в силу условий возбуждения. К таким спектрам испускания относятся различного рода спектры люминесценции, в частности, спектры фотолюминесценции.

Если теплового равновесия нет, то формально можно написать для двух каких-либо уровней соотношение (для невырожденной двухуровневой системы):

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{h\nu_{21}}{kT_{21}}} . \quad (2.139)$$

Однако здесь параметр T_{12} уже не имеет смысла температуры вещества, а характеризует отношение населенностей n_2/n_1 и называется *температурой перехода*, которая соответствует температуре возбуждения с уровня E_1 на уровень E_2 при взаимодействии атома с фотонами, электронами и т.п.

При отсутствии термодинамического равновесия распределение частиц по энергетическим уровням может быть «произвольным»; поэтому, если в основу определения температуры положить распределение Больцмана, то состояния системы, когда $n_2 < n_1$, будут описываться положительной температурой ($T > 0$), если же имеет место *инверсия населенностей*, т.е. $n_2 > n_1$, температура становится отрицательной. Физического смысла отрицательная температура не имеет, это только способ описания инверсного состояния вещества, реализуемого в рабочем теле любого квантового генератора.

Следует отметить, что любой источник электромагнитного излучения может характеризоваться еще и так называемой *эффективной температурой*, которая так же, как температура перехода, не имеет физического смысла, но удобна для описания интенсивности и спектрального состава нетепловых источников формулой Планка (2.111). Формула Планка хорошо описывает излучение абсолютно черного тела, где единственным параметром, от которого зависит интенсивность и спектральный состав излучения, является температура. Для сохранения температуры как параметра и в случае источников, не являющихся абсолютно черным телом, и вводится понятие эффективной температуры. Под *эффективной температурой* источника излучения подразумевается такая температура, которой должно обладать черное тело в соответствующем интервале частот, чтобы интенсивность его излучения и данного источника излучения были одинаковыми.

2.4. Моменты количества движения

2.4.1. Магнитный момент и его связь с механическим моментом

Момент количества движения (момент импульса) является одной из важнейших характеристик движения как отдельных частиц, так и целых систем. Момент количества движения изолированной частицы или замкнутой системы частиц при движении сохраняется. Момент сохраняется и

при движении в *центрально-симметричном силовом поле* (центрально-симметричные поля часто встречаются в атомных системах). В атоме водорода и водородоподобных атомах единственный электрон движется в центральном поле кулоновских сил ядра. В сложных атомах электрическое поле, действующее на электроны, строго говоря не является центральным, так как каждый электрон взаимодействует не только с ядром, но и со всеми остальными электронами атома. Однако и в этом случае поле, действующее на выбранный электрон со стороны частиц, в первом приближении сохраняет сферическую симметрию, т.е. оказывается почти центральным. Таким образом, закон сохранения момента количества движения в микромире играет не меньшую роль, чем в классической физике.

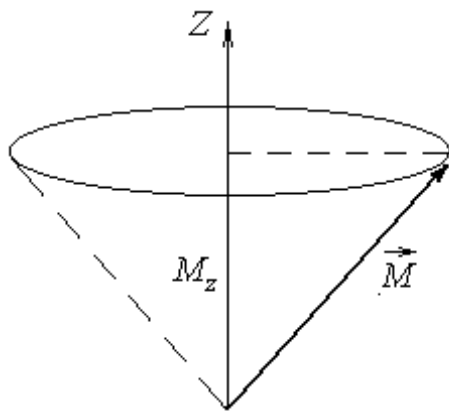


Рисунок 2.4.

Однако в квантовой теории момент импульса существенно отличается от классического. А именно модуль момента количества движения $|\vec{M}|$ может быть задан сколь угодно точно только с одной из проекций, например, M_z . Другие две проекции оказываются полностью неопределенными. Это означает, что направление момента \vec{M} в пространстве является неопределенным. Наглядно подобную ситуацию можно представить, как если бы вектор \vec{M} был бы «размазан» по образующим конуса, ось которого совпадает с направлением координатной оси Z (рис. 2.4). В этом случае вполне определенное значение имеет лишь проекция M_z . Две другие проекции, M_x и M_y оказываются неопределенными.

Для свободной системы (или частиц в центральном силовом поле) квантуется квадрат момента импульса M^2 . В результате квантования он принимает определенные дискретные значения, выражающиеся через квантовые числа – целые или полуцелые, образующие конечную или бесконечную последовательность. Так например, электрон, «движущийся по своей орбите вокруг ядра», обладает орбитальным моментом количества движения, величина которого определяется орбитальным (азимутальным) квантовым числом l . Согласно закону квантования

$$|\vec{M}_l|^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) \quad (2.140)$$

Отсюда модуль момента

$$|\vec{M}_l| = \sqrt{|\vec{M}_l|^2} = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (2.141)$$

(помимо приведенного выше используется также обозначение $|\vec{L}|$ для атома и $|\vec{l}|$ для электрона).

Одновременно с величиной момента импульса квантуется его проекция M_z по выбранному направлению, за которое обычно принимается ось Z .

Для свободной системы это направления является произвольным. Оно может быть выделено и физически, например, в случае однородного магнитного или электрического поля. Закон квантования проекции орбитального момента количества движения имеет вид

$$M_{lz} = \hbar m_l, \quad (2.142)$$

где m_l – орбитальное магнитное квантовое число, принимающее при заданном l ($2l+1$) значений от l до $-l$, отличающихся друг от друга на единицу:

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, 0, -(l-2), -(l-1), -l, \quad (2.143)$$

образующих спектр величин M_{lz} .

Проекция M_l на ось Z является кратной постоянной Планка, а поскольку ось Z выбирается произвольно, равенство (2.142) означает, что проекция углового момента на любое направление квантуется. Схематически это представлено на рис. 2.5. Подобные схемы носят иллюстративный характер и их не следует понимать буквально, т.е. «вектор» \vec{M} принципиально не имеет определенных направлений в пространстве.

В формулах (2.140) и (2.142) содержатся правила квантования любых типов моментов количества движения как отдельных элементарных частиц, так и состоящих из них систем.

Кроме значений энергии и механических моментов состояние квантовой системы характеризуется значениями магнитных моментов. Поскольку электрон обладает и массой и зарядом, то при его вращательном движении возникает наряду с механическим моментом также магнитный момент, который тесно связан с механическим.

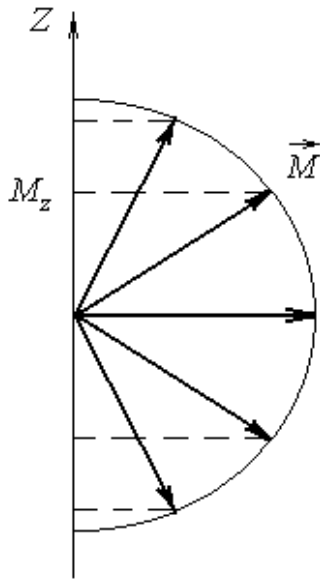


Рисунок 2.5.

Действительно, при движении электрона вокруг ядра в атоме создается механический момент \vec{M}_l орбитального движения, имеющий квантовое значение

$$M = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.144)$$

С другой стороны, вращающийся вокруг ядра электрон действует как круговой ток с силой тока

$$I = -e\nu = -e \frac{v}{2\pi r}, \quad (2.145)$$

где e – заряд электрона, ν – частота вращения, v – скорость движения электрона, r – радиус орбиты.

Магнитное поле кругового тока I эквивалентно полю магнитного диполя с моментом

$$\mu = \frac{1}{c} I S, \quad (2.146)$$

где c – скорость света, S – площадь, охватываемая током ($S = \pi r^2$). Подставляя (2.145) в (2.146) и учитывая, что $M = 2\pi r$, получим

$$\mu_l = -\frac{1}{c} e \frac{v}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{e}{2mc} mvr = -\frac{e}{2mc} M_l, \quad (2.147)$$

или

$$\frac{\mu_l}{M_l} = -\frac{e}{2mc}. \quad (2.148)$$

Величина $\gamma_l = \frac{e}{2mc}$ называется

гиромагнитным
(магнитомеханическим) *отношением*.
Знак минус в вышеприведенных формулах указывает на то, что «векторы» $\vec{\mu}$ и \vec{M} взаимно

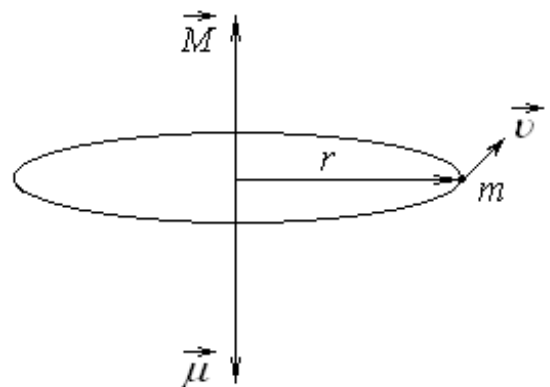


Рисунок 2.6.

противоположны по направлению (в классическом смысле понятия векторов) (см. рис. 2.6.). Очевидно, что для проекций μ_{lz} и M_{lz} сохраняется та же связь

$$\mu_{lz} = -\frac{e}{2mc} M_{lz} . \quad (2.149)$$

С учетом вышеизложенного для орбитального движения электрона магнитный момент равен

$$\mu_l = -\frac{e}{2mc} \hbar \sqrt{l(l+1)} = -\mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2.150)$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \approx 0,93 \cdot 10^{-20} \frac{\text{эрг}}{\text{гаусс}} .$$

μ_B – магнетон Бора, представляющий собой естественную единицу измерения электронных магнитных моментов.

Соответственно для проекций моментов

$$\mu_{lz} = -\mu_B m_l .$$

Таким образом, значения магнитных моментов и их проекций, как видим, определяются теми же квантовыми числами, что и значения механических моментов и их проекций.

Величина магнитного момента у атомов и ориентация этого момента в пространстве по отношению к индукции магнитного поля экспериментально были впервые определены в опыте Штерна и Герлаха по наблюдению расщепления пучка в неоднородном магнитном поле. На атомы, обладающие магнитным моментом, со стороны магнитного поля напряженностью \vec{H} ($H = H_z$), при условии, что его неоднородность порядка размера атома, действует сила

$$F = \mu \frac{\partial H}{\partial z} \cos(\vec{\mu} \vec{H}) = \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial z} . \quad (2.151)$$

В результате опытов было установлено, что пучок атомов расщепляется на несколько пучков. Однако наблюдались случаи (опыты с серебром, водородом, щелочными металлами) при которых пучок атомов, проходя неоднородное магнитное поле расщеплялся на два, что не нашло

объяснения ни с точки зрения планетарной модели атома, ни с квантовой точки зрения. Не нашла объяснения и обнаруженная при исследовании спектров щелочных металлов приборами с большой разрешающей способностью тонкая структура линий атомов, а именно то, что спектральные линии являются двойными (дублетами).

Улембеком и Гоудсмитом (1925 г.) была выдвинута гипотеза, согласно которой электрон обладает не только массой, электрическим зарядом, но также собственным механическим и магнитным моментами. Для описания этого свойства они ввели понятие «спин».

Спином электрона или другой элементарной частицы называют собственный момент импульса.

По аналогии с орбитальным моментом следовало считать, что собственный механический момент – спин, квантуется и, следовательно ему надо сопоставить его квантовое число $s \geq 0$ (т.к. $l \geq 0$).

Механический момент по законам квантовой механики выражается через квантовое число формулой

$$|\vec{M}_s| = \hbar \sqrt{s(s+1)}. \quad (2.152)$$

По тем же законам его проекция на ось квантования может принимать $2s + 1$ значение (так как m принимает $2l + 1$ значение) в тех же единицах \hbar .

Этот момент, как следует из опыта, может иметь только две ориентации относительно напряженности магнитного поля

$$2s + 1 = 2. \quad (2.153)$$

Отсюда $s = 1/2$, а численное значение собственного момента импульса, определяемое через спиновое квантовое число s формулой (2.153) равно

$$M_s = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{3} \quad (2.154)$$

Проекция спина M_{sz} на произвольно выбранную ось Z выражается через спиновое магнитное квантовое число m_s и принимает только два значения

$$M_{sz} = \hbar m_s, \quad m_s = \mp s = \frac{1}{2} \text{ и } -\frac{1}{2}. \quad (2.155)$$

Зная величину $\frac{\partial H_z}{\partial z}$ Штерн и Герлах по величине расщепления рассчитали величину проекции спинового магнитного момента электрона. Она оказалась равной $1 \mu_B$.

$$\mu_{sz} = \mp 1 \mu_B. \quad (2.156)$$

Этот результат оказался неожиданным, т.к. приводит к гиромагнитному отношению в 2 раза превышающему отношение γ_l магнитного орбитального момента к механическому орбитальному моменту

$$\frac{\mu_{zs}}{M_{zs}} = \frac{\mp \frac{e\hbar}{2mc}}{\frac{1}{2}\hbar} = \mp 2 \left(\frac{e}{2mc} \right). \quad (2.157)$$

С классической точки зрения гиромагнитное отношение $\gamma = \frac{\mu}{M} = \frac{e}{2mc}$ определяет угловую скорость вращения магнитного момента $\vec{\mu}$ вокруг направления магнитного поля, т.е. является величиной, связанной с вращательным движением. Таким образом, опыт показал, что спин – существенно квантовая величина, не имеющая классического аналога. Он ничего общего не имеет с представлением о вращающейся частице, как первоначально предполагали (это подтвердили и расчеты угловой скорости).

Спин характеризует внутреннее свойство электрона подобно заряду и массе и является свойством одновременно квантовым и релятивистским. В отличие от орбитального момента, спин всегда сохраняется (как внутреннее свойство). Записав соотношение (2.157) через отношение моментов

$$\frac{\mu_s}{M_s} = \mp 2 \left(\frac{e}{2mc} \right),$$

получим

$$\mu_s = -2 \frac{e}{2mc} \hbar \sqrt{s(s+1)} = -2 \mu_B \sqrt{s(s+1)} = -\sqrt{3} \mu_B. \quad (2.158)$$

Соответственно для проекции магнитного спинового момента получим

$$\mu_{sz} = -2 \mu_B m_s. \quad (2.159)$$

Принято говорить, что спиновый момент электрона μ_s равен одному магнетону Бора (а не $\sqrt{3}\mu_B$). Такая терминология связана с тем, что при измерении магнитного момента измеряется его проекция μ_{sz} , а она как раз равна $1\mu_B$.

2.4.2. Правила сложения моментов количества движения

Лишь в самых простейших случаях для характеристик состояния атомной системы достаточно задать значение одного момента количества движения. Обычно можно характеризовать систему заданием значений ряда механических моментов отдельных частей системы, складывающихся в полный механический момент системы в целом.

Рассмотрим систему, состоящую из двух частиц, имеющих орбитальные моменты количества движения \vec{l}_1 и \vec{l}_2 и найдем возможные значения суммарного момента количества движения \vec{L} этой системы. Моменты количества движения – векторные величины; по правилам сложения векторов $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$. Абсолютное значение суммарного момента \vec{L} зависит от взаимной ориентации составляющих моментов \vec{l}_1 и \vec{l}_2 . В квантовой механике векторный характер моментов сохраняется, но необходимо принять во внимание, что как сам момент \vec{L} , так и его проекция L_z квантуются согласно правилам квантования:

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 L(L+1) \quad (2.160)$$

$$L_z = \hbar m_L,$$

здесь $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ – орбитальное квантовое число; $m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$ – магнитное орбитальное квантовое число, определяющее проекцию \vec{L} на ось Z .

Найдем связь между квантовыми числами L , m_L и $l_1, m_{l_1}, l_2, m_{l_2}$. Обычные правила сложения векторов (см. рис. 2.7) показывают, что

$$\hbar m_L = \hbar m_{l_1} + \hbar m_{l_2} \quad (2.161)$$

или

$$m_L = m_{l_1} + m_{l_2}$$

Чтобы установить возможные значения квантового числа L определим наибольшее и наименьшее его значения. Наибольшее возможное значение L равно наибольшему возможному значению m_L . Следовательно (см. рис. 2.8)

$$L_{\max} = m_{L,\max} = m_{l_1,\max} + m_{l_2,\max} = l_1 + l_2. \quad (2.162)$$

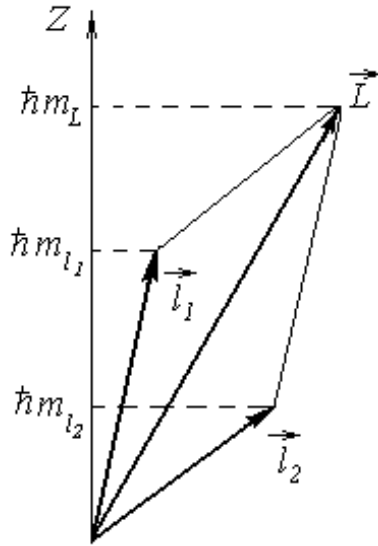


Рисунок 2.7.

В классической физике этот случай соответствует сложению параллельных векторов (рис. 2.8.а).

Минимальное значение суммарного вектора в классической физике получается при антипараллельной ориентации векторов. На векторной диаграмме (рис. 2.8.б) моментов минимальное значение получается при такой ориентации векторов \vec{l}_1 и \vec{l}_2 , когда проекции этих векторов на ось Z максимальны, но имеют различные знаки

$$L_{\min} = |l_1 - l_2|. \quad (2.163)$$

Согласно (2.159) и (2.161) получаем

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \quad (2.164)$$

В то время как в классической физике случай (2.161) соответствует сложению параллельных векторов, в квантовой механике ни один момент не может быть направлен по одной какой-либо оси, так как направления моментов «размазаны» из-за неопределенности проекции на оси X и Y при определенной проекции на ось Z . Из-за этой «размазанности» квадрат момента равен $\hbar^2 l(l+1)$, а не $\hbar^2 l^2$.

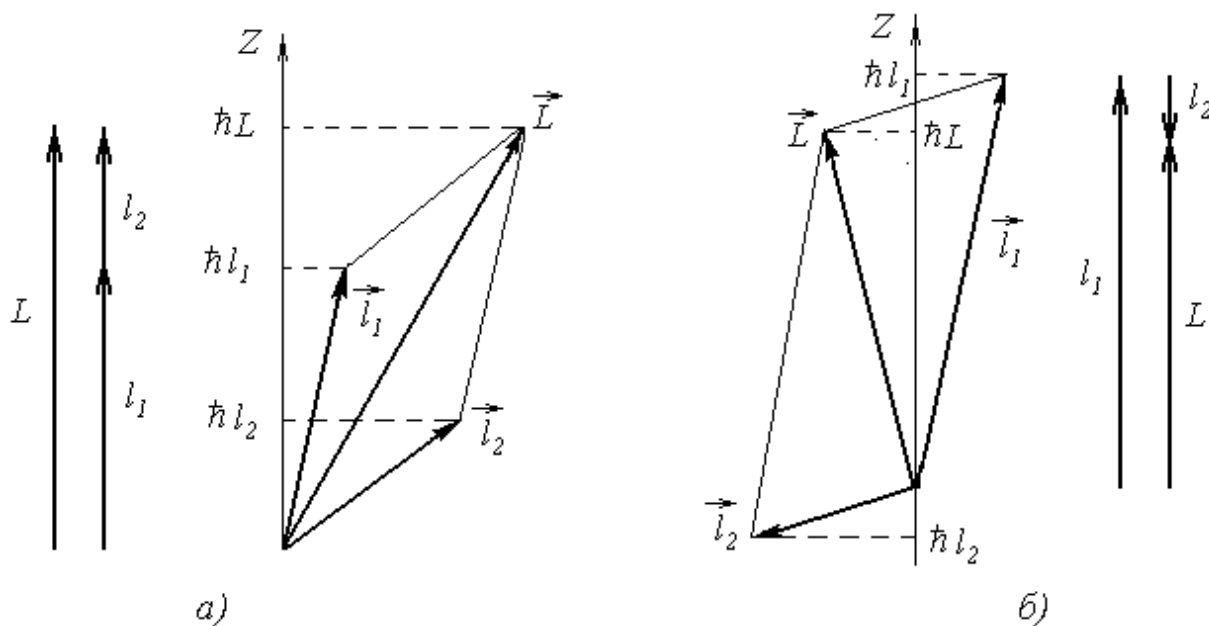


Рисунок 2.8

В результате, с учетом квантования значения полного момента \vec{L} , все моменты, образно говоря, при векторном сложении составляют друг с другом углы, причем не любые, а лишь вполне определенные. Выражение (2.164) определяет все возможные значения L , число которых, в свою очередь, определяется числом возможных значений m_{l_1} и m_{l_2} , равным $2l_1 + 1$ и $2l_2 + 1$, соответственно. Таким образом, число возможных состояний для системы двух независимых частиц равно $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$.

Правило (2.164) позволяет находить суммарный момент количества движения и одной частицы, если она участвует одновременно в двух видах «вращения».

Если система состоит не из двух, а из многих частиц, то квантовое число L , определяющее результирующий момент $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots$ находится путем последовательного применения правила (2.164).

2.5. Ширина спектральных линий

2.5.1. Естественная ширина уровней энергии и спектральных линий

Спектральные линии в дискретных спектрах поглощения и испускания не являются строго монохроматическими. Они представляют собой набор световых волн с различными интенсивностями в некотором узком диапазоне частот (длин волн). Диапазон частот, в пределах которого интенсивность спектральной линии (т.е. поверхностная плотность потока излучения)

убывает в два раза по сравнению с максимальным значением, называется *шириной спектральной линии*. Ширину спектральных линий, испускаемых неподвижными и удаленными друг от друга атомами называют *естественной шириной спектральной линии* (или *радиационной шириной*).

Рассмотрим процесс естественного уширения с классической точки зрения. Классической моделью возбужденного атома. Испускающего спонтанное излучение, является модель затухающего гармонического осциллятора. Затухание колебаний такого осциллятора происходит по показательному закону (см. 2.87) с коэффициентом затухания γ_0 (2.88). Отклонение колеблющегося заряда от положения равновесия определяется формулой

$$q = a \cos 2\pi\nu_0 t = a_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} \cos 2\pi\nu_0 t = q_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} \cdot e^{i\omega_0 t}, \quad (2.165)$$

где $q_0 = a_0/2$, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$.

Колебания электрона в результате затухания не будут чисто гармоническими; их можно представить как наложение бесчисленного множества гармонических колебаний. Обозначим среднюю амплитуду этих колебаний, отнесенную к единичному интервалу частот через $q(\omega)$. Тогда по теореме Фурье

$$q = \int_{-\infty}^{\infty} q(\omega) e^{i\omega t} d\omega,$$

где

$$q(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} q dt = \frac{q_0}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} dt.$$

(2.166)

Интегрирование выражения (2.166) дает

$$q(\omega) = \frac{q_0}{2\pi} \cdot \frac{1}{\frac{\gamma_0}{2} - i(\omega_0 - \omega)}, \quad (2.167)$$

откуда

$$|q(\omega)|^2 = \frac{q_0^2}{4\pi^2} \frac{1}{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} = |q(\omega_0)|^2 \frac{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}. \quad (2.168)$$

Здесь $q(\omega_0)$ – максимальная амплитуда, соответствующая частоте $\omega = \omega_0$.

Распределению квадратов амплитуд затухающего осциллятора соответствует распределение энергии излучения по частотам (длинам волн) в пределах испускаемой спектральной линии, называемое *контуром спектральной линии*.

$$W(\nu) = W(\nu_0) \frac{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 + 4\pi^2(\nu_0 - \nu)^2}. \quad (2.169)$$

Графически функция вида (2.167) представлена на рис. 2.9.

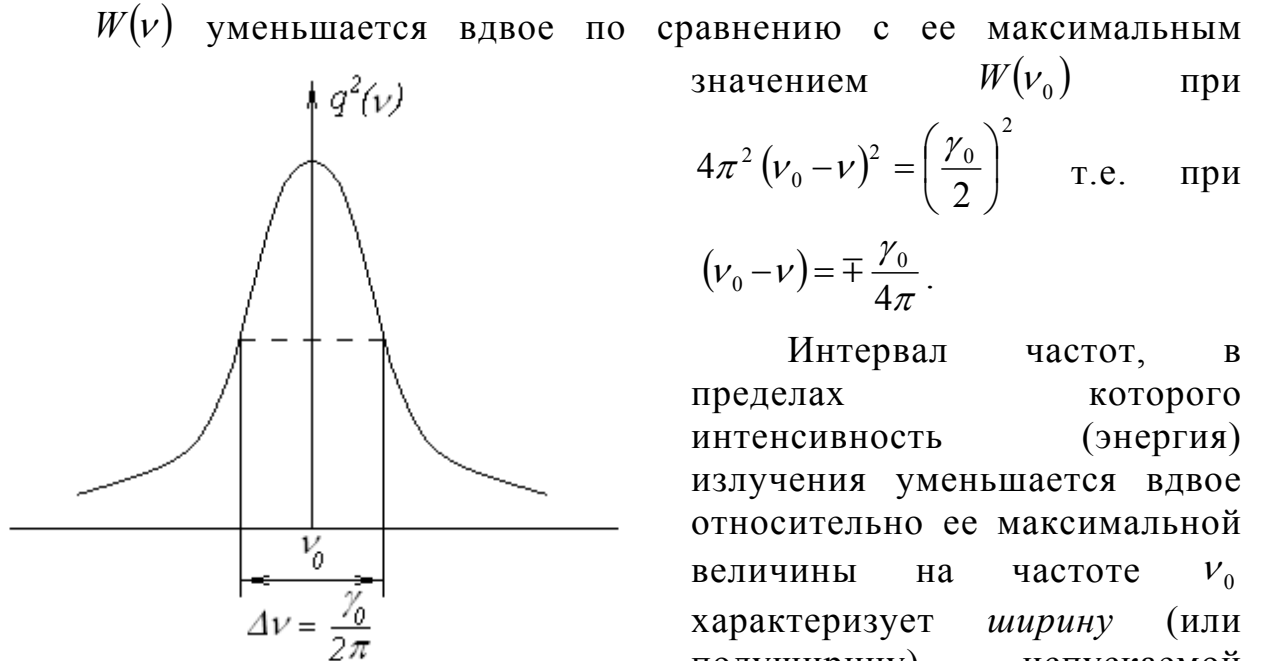


Рисунок 2.9. - Распределение интенсивности в линии

Интервал частот, в пределах которого интенсивность (энергия) излучения уменьшается вдвое относительно ее максимальной величины на частоте ν_0 характеризует *ширину* (или *полуширину*) испускаемой *спектральной линии* $\Delta\nu_0$.

$$\Delta\nu_0 = 2|\nu - \nu_0| = 2 \frac{\gamma_0}{4\pi} = \frac{\gamma_0}{2\pi}. \quad (2.170)$$

В квантовой теории $\gamma_0 = A_0$, т. е. равно вероятности спонтанного перехода с частотой ν при силе осциллятора $f = 1$, и, таким образом, ширина спектральной линии равна

$$\Delta \nu_0 = \frac{\gamma_0}{2\pi} = \frac{A_0}{2\pi}. \quad (2.171)$$

Подстановка значения $\gamma_0 = A_0$ согласно (2.91) дает

$$\Delta \nu_0 = \frac{4\pi e^2 \nu^2}{3mc^3}, \quad (2.172)$$

т. е. естественная ширина возрастает пропорционально квадрату частоты. При переходе от шкалы частот к шкале длин волн

$$\Delta \lambda = \Delta \left(\frac{c}{\nu} \right) = -\frac{c}{\nu^2} \Delta \nu,$$

получим значение

$$\Delta \lambda_0 = \frac{4\pi e^2}{3mc^2}, \quad (2.173)$$

которое не зависит от длины волны, т.е. согласно классической электродинамике, *естественная ширина всех спектральных линий, выраженная в длинах волн, не зависит от длины волны.*

Величина $\Delta \lambda_0$ очень мала: $\Delta \lambda_0 = 1,16 \cdot 10^{-12} \text{ см} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, и для видимой части спектра лежит за пределами экспериментальных возможностей ее наблюдения методами традиционной спектроскопии.

Чтобы перейти от классических формул к соответствующим квантовым выражениям, надо заменить $\gamma_0 = A_0$ действительными вероятностям переходов A_{ik} . В простейшем случае при переходе с первого возбужденного уровня на нормальный

$$\Delta \nu_{21} = \frac{1}{2\pi} A_{21} = \frac{1}{2\pi} f_{21} A_0 = \frac{1}{2\pi} f_{21} \gamma_0 = \frac{1}{2\pi} \gamma_{21}. \quad (2.174)$$

В общем случае

$$\Delta \nu_{ik} = \frac{1}{2\pi} \gamma_{ik} = \frac{1}{2\pi} (\gamma_i + \gamma_k) = \frac{1}{2\pi} \left(\sum_j A_{ij} + \sum_i A_{ik} \right). \quad (2.175)$$

С точки зрения квантовой механики естественная ширина спектральных линий вызвана неопределенностью в энергии стационарных состояний атома. По соотношению неопределенностей энергия системы E в некотором состоянии известна лишь с точностью, определяемой соотношением

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar, \quad (2.176)$$

где Δt – время существования системы в этом состоянии.

Величина ΔE представляет ширину уровня, для которого время жизни $\tau = \Delta t$. Уровень будет бесконечно узким только в том случае, если продолжительность существования данной системы в соответствующем состоянии будет бесконечно большой; это будет иметь место для нормального уровня системы, для которого время жизни бесконечно. Напротив, ширина возбужденного уровня с малым временем жизни может быть значительной. Уширение энергетических уровней ведет к уширению спектральной линии, возникающей при переходе между ними. Ранее мы определили, что ширину уровней и ширину линий для покоящейся свободной системы называют естественной шириной.

Полагая $\Delta t = \tau_i$, получим для определенного уровня

$$\Delta E_i \sim \frac{\hbar}{\tau_i},$$

а в единицах частоты

$$\Delta \nu_i = \frac{\Delta E_i}{h} \sim \frac{1}{2\pi \tau_i}. \quad (2.177)$$

Для обычных времен жизни возбужденных состояний порядка 10^{-8} с получим

$$\Delta \nu_i = \frac{1}{2\pi \cdot 10^{-8}} \text{ с}^{-1} \sim 10^7 \text{ с}^{-1},$$

что дает при частоте $\nu = 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\lambda = 3000 \text{ \AA}$) отношение $\frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 10^{-8}$, т.е. на один - два порядка меньше разрешающей способности оптических приборов. В общем случае с учетом ширин обоих уровней получаем

$$\Delta\nu_{ik} = \Delta\nu_i + \Delta\nu_k \sim \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right). \quad (2.178)$$

Поскольку полная вероятность спонтанного перехода A с данного уровня на все более глубокие уровни связана со временем жизни соотношением $A_i = 1/\tau_i$, то

$$\Delta\nu_{ik} = \Delta\nu_i + \Delta\nu_k \sim \frac{1}{2\pi} (A_i + A_k) = \frac{1}{2\pi} \left(\sum_j A_{ij} + \sum_i A_{ik} \right). \quad (2.179)$$

Существенно, что величина $\Delta\nu_{ik}$ не зависит от ν и связана только с вероятностями спонтанного испускания. Так как вероятности спонтанных переходов A_{ik} весьма различны для различных уровней и всецело определены свойствами этих уровней, естественная ширина спектральных линий с точки зрения квантовой электродинамики различна.

Рассмотрим пример трехуровневой системы E_1, E_2, E_3 , для которой вероятность перехода $E_2 \rightarrow E_1$ велика, а вероятность переходов $E_3 \rightarrow E_2$, $E_3 \rightarrow E_1$ мала. Схематически это представлено на рис. 2.10.

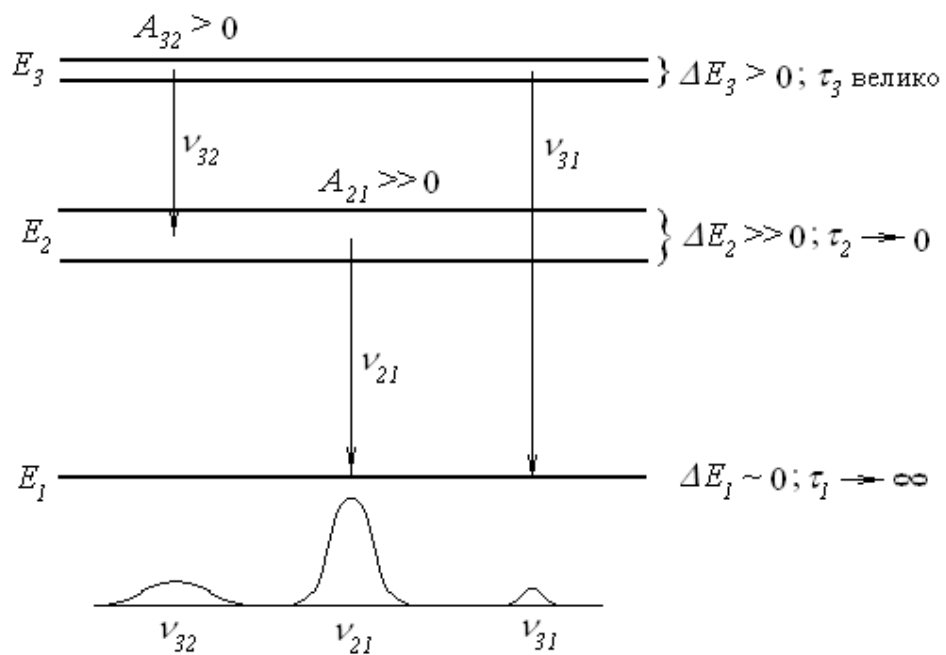


Рисунок 2.10 – Ширина спектральных линий для переходов между тремя уровнями различной ширины

При одинаковых населенностях уровней E_2 и E_3 и разрешенных переходах в спектрах должны наблюдаться такие линии: ν_{21} – широкая, очень интенсивная линия; ν_{31} – очень узкая и слабая линия; ν_{32} – очень широкая интенсивная линия.

2.5.2. Уширение спектральных линий, обусловленное тепловым движением и взаимодействием частиц

Наряду с естественным уширением спектральных линий, которое с классической точки зрения обусловлено затуханием элементарного осциллятора вследствие потерь энергии на излучение, существуют и другие причины уширения, например, тепловое движение и взаимодействие частиц, т.е. *факторы, зависящие от условий*, в которых находится рассматриваемый атом или молекула.

Тепловое движение приводит к уширению спектральных линий, связанному с *явлением Доплера*, вследствие которого наблюдается изменение частоты регистрируемого приемником излучения в зависимости от направления и скорости движения источника излучения.

Если частица движется со скоростью v , составляющей угол θ с направлением Z распространения излучения (рис. 2.11), то доплеровское изменение частоты определяется как

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v}{c} \cos \theta = \nu_0 \frac{v_z}{c} , \quad (2.180)$$

где ν_0 – частота излучения, испускаемого или поглощаемого неподвижной частицей.

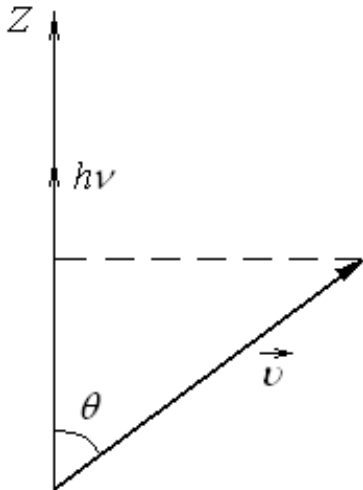


Рисунок 2.11.

Вследствие того, что частицы движутся в различных направлениях и с различными скоростями, для большого числа частиц возникает разброс частот излучения в некотором интервале, что приводит к уширению спектральной линии. Такое уширение, создаваемое за счет хаотического теплового движения излучателей, называется *доплеровским уширением*.

При наличии теплового равновесия распределение частиц по их скоростям определяется законом Максвелла, в силу которого вероятность того, что составляющая скорости v_z лежит в интервале между v_z и

$v_z + dv_z$, равна

$$dP = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot v_0} e^{-\left(\frac{v_z}{v_0}\right)^2} dv_z , \quad (2.181)$$

где $v_0 = \left(\frac{2kT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ – наиболее вероятная скорость, M – масса частицы, T – температура газа.

Из формулы (2.180) имеем

$$v_z = \frac{c}{\nu_0} (\nu - \nu_0) , \quad (2.182)$$

откуда, дифференцируя, получаем

$$dv_z = \frac{c}{\nu_0} d\nu . \quad (2.183)$$

Подставляя найденные значения v_z и dv_z в (2.181), получим

$$dP = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot \nu_0} e^{-\frac{c^2}{\nu_0^2} \left(\frac{\nu - \nu_z}{\nu_0} \right)^2} \frac{c}{\nu_0} d\nu. \quad (2.184)$$

Интенсивность излучения $I(\nu)d\nu$, приходящаяся на интервал частот от ν до $\nu + d\nu$, пропорциональна числу частиц с такой составляющей скорости ν_z , что излучаемая ими частота ν приходится как раз на тот же интервал частот. Поскольку число этих частиц пропорционально вероятности dP , выражаемой формулой (2.184), то распределение интенсивности линии, расширенной в силу принципа Доплера, определится выражением

$$I(\nu) = I(\nu_0) e^{-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_z}{\nu_0} \right)^2}. \quad (2.185)$$

Ширину линии получим, найдя значения, при которых $I(\nu) = \frac{I_{\max}}{2} = \frac{I(\nu_0)}{2}$:

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_z}{\nu_0} \right)^2},$$

откуда

$$\Delta\nu_D = 2|\nu - \nu_0| = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{Mc^2}} = \frac{\nu_0}{c} \nu_0 2\sqrt{\ln 2} = 7,2 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \nu_0, \quad (2.186)$$

здесь μ – молекулярный (атомный) вес, $\mu = MN_A$, где N_A – число Авогадро. Переходя к шкале длин волн, получим

$$\Delta\lambda_D = 7,2 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{\mu}}.$$

Например, для линии неона ($\mu = 20$) при $\lambda = 5852 \text{ \AA}$ и $T = 300 \text{ K}$ доплеровская ширина равна примерно $1,66 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$, т.е. больше естественной ширины на два порядка.

Доплеровское уширение играет основную роль в случае достаточно разреженных газов, когда число столкновений мало и уширение вследствие взаимодействия между частицами является несущественным. Важно, что продольное доплеровское смещение частоты зависит от угла θ и обращается в нуль при перпендикулярном наблюдении (без учета поперечного

доплеровского эффекта). Поэтому в случае молекулярного пучка, при его наблюдении в направлении перпендикулярном к направлению полета частиц, доплеровское смещение отсутствует, и ширина линии уменьшается почти до естественной.

Большое влияние на уширение линий оказывает взаимодействие частиц. За исключением случая достаточно разреженного газа, именно этот тип уширения определяет значение ширины спектральных линий. Это взаимодействие проявляется в виде упругих и неупругих столкновений.

В случае *неупругих столкновений*, когда в результате частица переходит без излучения на другой уровень энергии, действие столкновений сводится к укорочению времени жизни τ возбужденного состояния (см. 2.59). Соответственно ширина уровня будет определяться не величиной

$$\gamma_i = A_i = \frac{1}{\tau_i}, \text{ а величиной } \gamma'_i = A_i + C_i = \frac{1}{\tau'_i},$$

а контур линии будет даваться формулой (2.169) с заменой γ_0 не на $\gamma = \gamma_i + \gamma_k$, а на $\gamma' = \gamma'_i + \gamma'_k$; линия уширяется в отношении γ'/γ .

В случае *упругих столкновений*, когда атом сохраняет после столкновения свою внутреннюю энергию, уровни энергии в результате взаимодействия частиц также уширяются. Теоретическая трактовка этого уширения представляет значительные трудности из-за сложности процессов взаимодействия, меняющегося во времени при столкновении, поэтому применяются приближенные методы решения задачи. Имеются две основные *теории уширения* спектральных линий – *ударная* теория и *статистическая* теория. Обе они взаимно дополняют друг друга и соответствуют двум предельным случаям взаимодействия при столкновениях – мгновенному (ударная теория) и квазистатическому – (статистическая теория).

Согласно ударной теории, из-за столкновения частиц, интерпретируемых как осцилляторы и колеблющихся с частотой ν_0 , скачкообразно меняются фазы их колебаний (рис. 2.12).

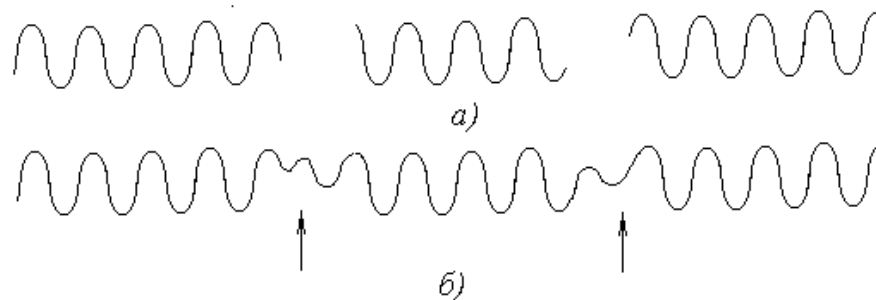


Рисунок 2.12 – Излучение: а) в виде отрезков синусоиды;
б) в виде синусоиды с изменением фазы

В результате возникает набор независимых колебаний с частотами ν'_0 , ν''_0 и т.д. в течение времени τ_0 между столкновениями (времени свободного пробега частиц), и излучение в течение этого времени происходит также независимым образом (получаются неинтерферирующие некогерентные цуги колебаний). Таким образом, время испускания τ_0 соответствует вместо строго определенной частоты ν_0 , получаемой при бесконечной длительности колебаний, некоторому набору частот $\Delta\nu \approx 1/2\pi\tau_0$, т.е. получается аналогия со случаем затухающего колебания, когда вместо одной частоты ν_0 , получаются частоты, лежащие в диапазоне $\Delta\nu = \gamma_{cm}/2\pi$, где γ_{cm} – постоянная затухания, а $\tau_0 \approx 1/\gamma_{cm}$ – время затухания в e раз. Таким образом, линия будет уширяться тем сильнее, чем меньше время τ_0 .

Преобразуем выражение для ширины спектральной линии, исходя из того, что на основании кинетической теории газов $\tau_0 = l_0/\bar{v}$, где $l_0 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N_0\sigma^2}$ – длина свободного пробега частиц, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ – средняя арифметическая скорость движения частиц, R – газовая постоянная, T – температура газа, μ – молярный (атомный) вес, $\pi\sigma^2$ – эффективное сечение атома, N_0 – число атомов в единице объема. Для ширины спектральной линии получим

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi\tau_0} = 2\sigma^2 N_0 \sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}. \quad (2.187)$$

Концентрацию атомов N_0 можно выразить через давление газа P , и поэтому столкновительное уширение еще называют уширением давлением. Вследствие того, что время между столкновениями может быть очень малым, уширение может быть весьма значительным. Например, при времени между столкновениями $\tau = 10^{-11} \text{ с}$ получаем $1/2\pi\tau \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \approx 1 \text{ см}^{-1} \approx 0,1 \text{ Å}$ (для видимой области спектра).

Условия применимости ударной теории – малая продолжительность столкновений при большой относительной скорости сталкивающихся частиц – практически всегда выполняется для столкновений тяжелых частиц с электронами.

Наоборот, при большой продолжительности столкновений между тяжелыми частицами, движущимися со сравнительно малыми скоростями, ударная теория может оказаться совершенно неприменимой, и следует рассматривать взаимодействие квазистатически, т.е. применять статистическую теорию. Идея ее состоит в следующем. Рассматриваемая

частица взаимодействует с окружающими ее частицами, которые распределены вокруг нее по какому-то статистическому закону. Вследствие этих взаимодействий будут изменяться частоты колебаний ν , с классической точки зрения, и положения уровней энергии E_i с квантовой точки зрения; в результате вместо строго определенных значений ν или E_i будут получаться значения, лежащие в некотором интервале $\Delta\nu$ или ΔE_i . Чем больше плотность вещества, тем ближе будут другие частицы к данной и тем большими будут $\Delta\nu$ и ΔE_i . При этом рассматривается взаимодействие неподвижных частиц и их движение учитывается лишь путем усреднения взаимодействия по различным возможным расположениям частиц.

Так как силы взаимодействия частиц являются в основном электрическими, то совокупность частиц, образующих газ, вызывает в каждой данной точке некоторое усредненное поле \bar{E} , по влиянию которого уровни расщепляются (эффект Штарка).

Поскольку поле \bar{E} различно в разных точках и, кроме того, может меняться во времени, спектральные линии не расщепляются на отдельные компоненты, а уширяются.

Ширина спектральной линии $\Delta\nu = C\bar{E}$, где C – постоянная, зависящая от плотности среды и сорта возмущающих частиц.

2.5.3. Контур спектральных линий при однородном и неоднородном уширении

В спектроскопии вводятся такие понятия как *однородное* и *неоднородное* уширение.

Механизм уширения называют однородным, если линия излучения каждой отдельной частицы и, следовательно, всей системы уширяется в одинаковой степени.

Распределение интенсивности излучения по частоте в пределах данной линии – *контур спектральной линии*, можно описать с помощью нормированной функции $\phi(\nu)$, которая называется *функцией распределения интенсивности* или *формфактором спектральной линии*, общим для поглощения и испускания, который определим как

$$\phi(\nu) = \frac{I(\nu)}{I(\nu_0)}, \quad (2.188)$$

причем функция $\phi(\nu)$ равна единице при $\nu = \nu_0$.

При однородном уширении спектральная зависимость $\varphi(\nu)$ характеризует как отдельно взятую микрочастицу, так и всю их совокупность, поскольку линии каждой микрочастицы и всей среды в целом уширяются одинаково. К однородному уширению относятся все виды уширения спектральной линии, обусловленные конечным временем жизни возбужденных состояний.

Таким образом, механизм естественного и столкновительного уширения имеет однородный характер. Функция $\varphi(\nu)$ при этом имеет вид

$$\varphi(\nu) = \frac{1}{\left(\frac{4\pi}{\gamma}\right)^2 (\nu - \nu_0)^2 + 1} . \quad (2.189)$$

Очевидно, $\varphi(\nu)$ убывает с увеличением $(\nu - \nu_0)$, описывая симметричный относительно $\nu = \nu_0$ контур спектральной линии, ширина которой $\Delta\nu = 2|\nu - \nu_0| = \gamma_{есм}/2\pi$ при естественном уширении и $\Delta\nu = \gamma_{столк}/2\pi$ при уширении давлением. Если выражать $(\nu - \nu_0)$ в единицах $\gamma/4\pi$ и обозначить $\frac{\nu - \nu_0}{\gamma/4\pi}$ через δ , то (2.189) запишется в виде

$$\varphi(\delta) = \frac{1}{1 + \delta^2} . \quad (2.190)$$

Профиль линий вида (2.189) и (2.190) называется лоренцевским контуром.

Неоднородным называется уширение спектральных линий в случае, если резонансные частоты ν_{0i} излучения отдельных частиц не совпадают и распределены в некотором частотном интервале, что приводит к уширению линии системы частиц в целом при значительно меньшем уширении линий отдельных частиц.

Неоднородное уширение присуще не каждой отдельно взятой частице, а проявляется как их коллективное свойство, обусловленное независимым поведением частиц, находящихся в неодинаковых условиях. Классическим примером неоднородного уширения является доплеровское уширение. При наличии теплового равновесия функция распределения имеет вид (гауссов контур линии)

$$\varphi_{дон}(\nu) = e^{-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_z}{\nu_0}\right)^2} , \quad (2.191)$$

а ширина спектральной линии

$$\Delta\nu = 2|\nu - \nu_0| = 2 \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M} \ln 2} .$$

В заключение отметим, что контур линии, обусловленный эффектом Доплера (рис. 2.13), характеризуется гораздо более быстрым спадом интенсивности в обе стороны от значения ν_0 , чем контур линии, связанный с естественным уширением при том же значении $\Delta\nu$.

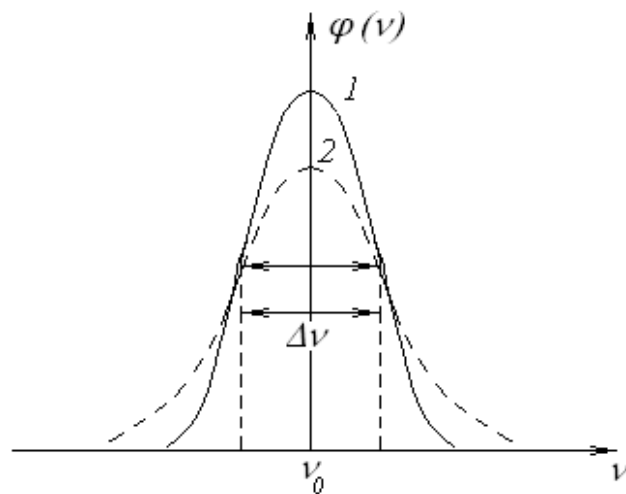


Рисунок 2.13 – Функция распределения интенсивности спектральной линии:
1 - неоднородное уширение; 2 - однородное уширение.

2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СПЕКТРОСКОПИИ

2.1. Теория атома Бора и уровни энергии в атоме

2.1.1. Модель водородоподобного атома по Бору

Нильс Бор впервые ввел в спектроскопию квантовые представления, обобщив на любые атомные системы идею о квантах энергии, высказанную Планком при построении теории теплового излучения, и разработал теорию атома водорода, полностью подтвержденную экспериментально.

В основе боровской теории атома лежат два основных положения (постулата):

1. Атомные системы могут длительно пребывать только в определенных стационарных (устойчивых) состояниях, в которых, несмотря на происходящее в них движение заряженных частиц, они не излучают и не поглощают энергию. В этих состояниях атомные системы обладают энергиями, образующими дискретный (прерывный) ряд:

$$E_1, E_2, E_3, \dots \quad (E_1 < E_2 < E_3 \dots). \quad (2.1)$$

Любые изменения энергии в результате поглощения, испускания электромагнитного излучения или в результате соударения могут происходить только при скачкообразном (квантовом) переходе из одного из этих состояний в другое.

2. При переходе из одного стационарного состояния в другое атомы испускают или поглощают излучение только строго определенной частоты. Излучение, испускаемое или поглощаемое при переходе из состояния E_m в состояние E_n монохроматично, и его частота ν определяется из условия

$$\nu = \frac{E_m - E_n}{h}. \quad (2.2)$$

Электромагнитное излучение при этом поглощается или испускается определенными порциями $h\nu$ – квантами излучения или просто квантами. Условие (2.2) называют правилом или условием частот Бора. Оно выражает закон сохранения энергии для микроскопических процессов, связанных с излучением.

Рассмотрим вопрос о том, какие из всех механически возможных состояний атомной системы являются стационарными. Для этого на основании теории Бора опишем спектральные закономерности водородоподобного атома – системы, состоящей из ядра с зарядом $+Ze$ (Z – целое число, e – заряд электрона) и одного электрона. При $Z = 1$ – это атом

водорода, при $Z = 2$ эта система представляет собой однократно ионизированный атом гелия He^+ , при $Z = 3$ – двукратно ионизированный атом лития Li^{++} и т.д.

Из кинетической теории газов известно, что «размеры» атомов порядка 10^{-8} см. С другой стороны, из опытов Резерфорда с рассеянием α -частиц следует, что закон Кулона выполняется вплоть до расстояний порядка 10^{-12} см. Таким образом, взаимодействие между ядром и электроном – кулоновское. Согласно представлениям Бора, движение электрона вокруг ядра в стационарных условиях определяется законами механики. Электрон, двигаясь под влиянием кулоновской силы $F = Ze^2/r^2$ (где r – расстояние между взаимодействующими зарядами), описывает вокруг ядра орбиту в виде кеплерова эллипса, в частном случае – в виде круга. Остановимся на круговых орбитах и вычислим энергию системы. Полная энергия атома складывается из кинетической E_k и потенциальной U энергий.

Потенциальная энергия обусловлена взаимодействием электрона с ядром и равна

$$U = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (2.3)$$

Так как масса M ядра много больше массы m электрона ($M \gg m$), то в первом приближении можно считать ядро атома неподвижным. Тогда кинетическая энергия системы

$$E_k = \frac{mv^2}{2}, \quad (2.4)$$

где v – скорость движения электрона по орбите. Следовательно, полная энергия E системы будет иметь вид:

$$E_k = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (2.5)$$

Движение по криволинейной траектории есть движение с ускорением. Центробежное ускорение электрона обусловлено действием кулоновской силы взаимодействия его с ядром. Согласно второму закону Ньютона

$$ma = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \text{или} \quad \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}. \quad (2.6)$$

Сократив (2.6) на r , получим

$$mv^2 = 2E_k = \frac{Ze^2}{r} = -U.$$

Таким образом, полная энергия атома E равна

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{mv^2}{2}. \quad (2.7)$$

Полученное значение E отрицательно, так как потенциальная энергия двух зарядов, находящихся на бесконечно большом расстоянии, предполагается равной нулю. При сближении зарядов потенциальная энергия уменьшается.

Введем в рассмотрение момент количества движения электрона (момент импульса)

$$M_p = mvr. \quad (2.8)$$

Исключив из выражений (2.7) и (2.8) скорость v , получим для абсолютного значения энергии

$$|E| = \frac{M_p^2}{2mr^2}. \quad (2.9)$$

Частная производная от энергии по моменту равна

$$\frac{\partial |E|}{\partial M_p} = \frac{M_p}{mr^2}, \quad (2.10)$$

или, подставляя вместо M_p его значение по (2.8), получим

$$\frac{\partial |E|}{\partial M_p} = \frac{v}{r}. \quad (2.11)$$

Период обращения электрона по орбите

$$T = \frac{2\pi r}{v}, \quad (2.12)$$

следовательно, частота обращения

$$\nu_{обр} = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \frac{v}{r}. \quad (2.13)$$

Сравнивая это выражение с (2.11), найдем

$$\nu_{обр} = \frac{1}{2\pi} \frac{\partial |E|}{\partial M_p} \quad (2.14)$$

С классической точки зрения электрон испускает свет с частотой $\nu_{кл}$, равной частоте его обращения

$$\nu_{кл} = \nu_{обр}.$$

По мере изменения энергии, теряемой в процессе излучения, в соответствии с (2.14) должна непрерывно меняться и частота испускаемого света $\nu_{кл}$. Если энергия E меняется на малую, но конечную величину ΔE , то испустится свет с частотами, лежащим в некотором интервале, причем средняя частота $\bar{\nu}_{кл}$ равна

$$\bar{\nu}_{кл} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta |E|}{\Delta M_p}, \quad (2.15)$$

где ΔM_p – изменение момента M_p , соответствующее изменению энергии ΔE . Так обстоит дело с классической точки зрения.

По гипотезе же Бора изменение энергии ΔE атома происходит скачкообразно при переходе из одного стационарного состояния с энергией E_m в состояние с энергией E_n и при этом по (2.2) испускается монохроматическое излучение с квантовой частотой

$$\nu_{кв} = \frac{\Delta |E|}{h}. \quad (2.16)$$

В соответствии с этой формулой при малом изменении ΔE мала и частота $\nu_{кв}$, т.е. имеем дело с медленными колебаниями. Опираясь на *принцип соответствия* Бора определим условия при которых результаты классических и квантовых расчетов должны совпадать.

По законам классической электродинамики электрон, движущийся по замкнутой орбите, непременно излучает, постепенно теряя энергию. По квантовым законам испускание происходит только при переходе с

определенной орбиты на другую. Представим, что орбиты так плотно расположены друг к другу, что энергии соседних орбит различаются очень мало. Переходы электрона с орбиты на орбиту можно представить в виде ступенек, глубина которых очень мала. В пределе $\nu \rightarrow 0$ будем иметь почти непрерывную линию. В этом случае характерная особенность испускания квантовой системы – дискретность – сгладится, а с классической точки зрения это соответствует области малых колебаний классического осциллятора – области малых частот.

Таким образом, для *сравнительно медленных колебаний частоты, вычисленные классически и на основании квантового соотношения, должны совпадать*. Тогда формулы (2.15) и (2.16) должны давать одинаковый результат. Это будет выполнено, если положить

$$\Delta M_p = \frac{1}{2\pi} h = \hbar \quad (2.17)$$

(обозначение $\hbar = h/2\pi$ предложил П. Дирак, один из создателей квантовой механики). Из формулы (2.17) вытекает: ближайшие друг к другу стационарные состояния атома характеризуются значениями момента количества движения M_p , отличающимися на \hbar .

Равенство (2.17) определяет только разности между моментами количества движения в стационарном состоянии, оставляя неопределенными сами значения M_p . Бор сделал предположение, совместимое с соотношением (2.17), что стационарными являются только те круговые орбиты, для которых момент количества движения M_p является целым кратным от \hbar :

$$M_p = n \hbar. \quad (2.18)$$

Целое число n называют квантовым (главным квантовым) числом. Боровское квантовое условие (2.18) позволяет вычислить радиусы стационарных орбит и соответствующие им энергии. Из соотношений (2.6), (2.8) и (2.18) найдем

$$r = n^2 \cdot \frac{\hbar^2}{m e^2} \frac{1}{Z}. \quad (2.19)$$

Величина $r_1 = a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$ представляет собой радиус первой, т.е. самой близкой к ядру круговой орбиты электрона в атоме водорода. Подставляя вместо \hbar , m и e их численные значения, получим

$$r_1 = a_0 = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Теория Бора дала правильные размеры атома, находящиеся в соответствии с размерами атома, определенными из кинетической теории газов. Из соотношений (2.7) и (2.19) получаем выражение для полной энергии

$$E = -\frac{Z^2 m e^4}{2 n^2 \hbar^2}. \quad (2.20)$$

2.1.2. Уровни энергии и спектр атома водорода

Из (2.20) видно, что энергия атома дискретна и изменяется обратно пропорционально квадрату квантового числа n . С ростом n энергия атома растёт (уменьшается ее отрицательная величина). Наименьшей энергией атом обладает при $n = 1$. В этом случае говорят, что атом находится в *основном* или *нормальном* энергетическом состоянии (или на основном или нормальном уровне). Состояния с $n > 1$ называются возбужденными. Так как энергия атома больше при большем n , то, следовательно, свет атомом испускается при переходе электрона с высоких уровней на низкие (с более удаленных от ядра орбит на менее удаленные).

В соответствии правилом частот Бора частота ν света излучаемая атомом при переходе из состояния E_2 (орбита n_2) в состояние E_1 (орбита n_1) равна

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad \text{или} \quad \nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc}. \quad (2.21)$$

Принимая во внимание (2.20), для волнового числа ν' получим

$$\nu' = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3 c} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (2.22)$$

Обозначим коэффициент, стоящий перед скобкой в выражении (2.22), через R'_∞ (при $Z=1$ – водородный атом)

$$R'_\infty = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c} (cm^{-1}) = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} (c^{-1}) = \frac{2\pi m e^4}{h^2} (эрг). \quad (2.23)$$

Тогда равенство (2.22) примет вид

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = R'_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (2.24)$$

Совпадение выражения (2.24) с обобщенной формулой Бальмера может быть установлено только при сравнении численного значения R'_∞ с экспериментально измеренной величиной постоянной Ридберга R'_H . Вычисление R'_∞ дают для водородного атома величину

$$R'_\infty = 109737,303 \text{ см}^{-1}, \quad (2.25)$$

тогда как величина R'_H эмпирически найденная из точнейших спектроскопических измерений

$$R'_H = 109677,581 \text{ см}^{-1}. \quad (2.26)$$

Расхождение между теоретически вычисленным и экспериментальным значением обусловлено тем, что при теоретическом выводе соотношения (2.24) предполагалось, что масса ядра водородоподобного атома настолько велика, что можно пренебрегать движением ядра ($M \rightarrow \infty$). При внесении поправок на конечность массы ядра

$$R'_\infty = R'_H \left(1 + \frac{m}{M} \right) = 109736,807 \text{ см}^{-1}.$$

Превосходное согласие теории с опытом для случая атома водорода не оставляет сомнений в правильности найденной Бором формулы (2.20).

Зависимость энергии стационарного состояния и постоянной Ридберга от массы ядра приводит к тому, что для спектральных линий различных изотопов (при неизменном Z), обусловленных одним и тем же квантовым переходом $n_2 \rightarrow n_1$, имеет место изотопический сдвиг.

Формулы (2.21) и (2.24) в соответствии с соотношением Ридберга можно представить в виде

$$\nu' = \frac{E_2}{hc} - \frac{E_1}{hc} = \frac{R'}{n_1^2} - \frac{R'}{n_2^2} = T_1 - T_2. \quad (2.27)$$

Из соотношения (2.27) следует физический смысл спектральных термов: они пропорциональны значениям энергии атома с точностью до

некоторой аддитивной постоянной. Наименьшей (по алгебраическому значению) энергии атома E_n соответствует наибольший терм

$$T_n = -\frac{E_n}{hc} \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (2.28)$$

В этой связи приобретает физический смысл и постоянная Ридберга R' . Постоянная hcR' , имеющая размерность энергии, равна энергии ионизации атома водорода

$$E_{\text{ион}} = -E_1, \quad E_{\text{ион}} = hcR' = 13,6 \text{ эв}, \quad (2.29)$$

т.е. R' представляет энергию ионизации атома водорода, выраженную в см^{-1} .

Комбинируя термы попарно, получаем волновые числа спектральных линий; умножая числа, выражающие термы в см^{-1} на hc , получаем положительные значения энергии атома в различных квантовых состояниях. Эти величины энергии, будучи выраженными в электронвольтах, дают ионизационные потенциалы атома в различных состояниях, а разности их – потенциалы возбуждения.

Совокупность спектральных линий, описываемых обобщенной формулой Бальмера

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = R'Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.30)$$

называется серией. В спектре атомного водорода был обнаружен ряд серий. Например:

а) серия Лаймана – крайняя ультрафиолетовая область

$$\nu' = R' \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 = 2, 3, 4, 5 \dots \quad (2.31)$$

б) серия Бальмера – видимая и ближняя ультрафиолетовая область

$$\nu' = R' \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 = 3, 4, 5, 6 \dots \quad (2.32)$$

в) серия Пашена – инфракрасная область спектра

$$\nu' = R' \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_2 = 4, 5, 6, 7 \dots \quad (2.33)$$

и ряд других серий в инфракрасной области.

Схема энергетических уровней атома водорода и соответствующих переходов показана на рис. 2.1. Различные энергетические состояния отмечены горизонтальными линиями – уровни энергии. При этом разность между энергиями атомов в начальном и конечном состояниях определяет частоту электромагнитного излучения и, следовательно, положение данной линии в спектре. По мере увеличения n расстояние между последовательными уровнями уменьшается и в пределе обращается в нуль.

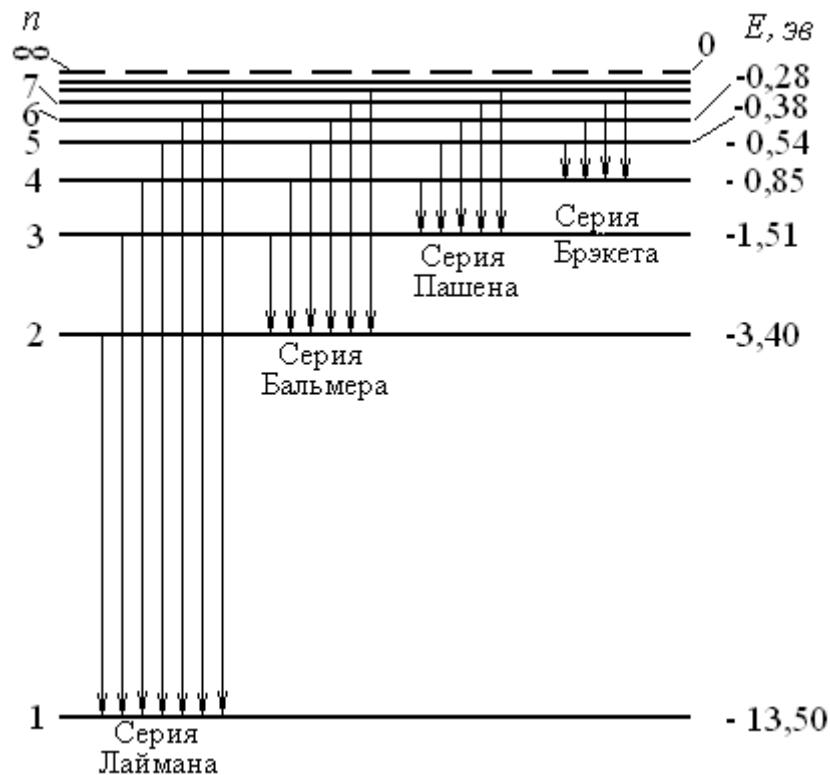


Рисунок 2.1 – Диаграмма уровней энергии атома водорода

Выше места слияния уровней расположена сплошная область неквантованных положительных энергий несвязанного электрона.

В заключение отметим, что теория Бора с полной очевидностью показала неприменимость классических представлений к внутриатомным явлениям и определяющую роль квантовых законов в мире микрочастиц.

Наряду с большими успехами теории Бора в области атомной спектроскопии, выявились ее существенные недостатки и ограничения. Это, прежде всего, внутренняя логическая противоречивость, поскольку

теория не является ни последовательно классической, ни строго квантовой. Даже в простейшем случае атома водорода и водородоподобных систем теория Бора позволяла вычислить только частоту спектральных линий и не давала аппарата для расчета их интенсивности. Серьезным недостатком теории была невозможность описания с ее помощью спектра атома гелия – одного из простейших атомов, непосредственно следующих за атомом водорода: результаты расчетов возможных энергетических уровней атома гелия, произведенных в рамках теории Бора, находились в резком противоречии с опытными данными.

Таким образом, теория Бора, опирающаяся на классическую механику, явилась только переходным этапом к созданию последовательной теории атомных явлений – квантовой механики.

2.1.3. Невырожденные и вырожденные уровни энергии

Понятие уровня энергии связано с постоянством энергии рассматриваемой атомной системы в стационарных состояниях, и поэтому важнейшей характеристикой уровня является значение энергии.

Заданному значению энергии может соответствовать одно, вполне определенное стационарное состояние или ряд (два и более) стационарных состояний, отличающихся друг от друга какими-либо свойствами. Если имеется одно стационарное состояние с заданным значением энергии, то уровень энергии называют *невырожденным*, если же имеется ряд таких состояний, которым соответствует одно значение энергии, то уровень энергии называют *вырожденным*. Число различных независимых состояний атомной системы с одним и тем же значением энергии E_i называют *степенью* или *кратностью вырождения*. Степень вырождения равна единице для невырожденных и больше единицы для вырожденных уровней.

Примером системы с невырожденными уровнями энергии является система с одной степенью свободы, совершающая гармонические колебания около положения равновесия – линейный гармонический осциллятор. Таким осциллятором можно приближенно считать двухатомную молекулу, в которой ядра колеблются друг относительно друга по оси молекулы вокруг некоторого равновесного центра. Каждому значению энергии осциллятора – энергии колебаний – соответствует одно, вполне определенное его состояние.

Примером системы с вырожденными уровнями энергии является электрон, движущийся под действием электрических сил при отсутствии магнитных взаимодействий, например электрон в атоме водорода. В силу наличия у электрона спина – собственного момента, уровни энергии электрона оказываются двукратно вырожденными.

Важное отличие вырожденных уровней от невырожденных состоит в том, что при наличии дополнительных взаимодействий первые могут расщепляться: значения энергий для первоначально вырожденных состояний оказываются уже различными, и вырождение исчезает, или, как говорят, происходит *снятие вырождения*.

Степень вырождения является существенной характеристикой уровней энергии. В частности, при тепловом равновесии населенности уровней пропорциональны степени вырождения. Степень вырождения поэтому называют иначе *статистическим весом* (или просто весом) уровня. Эту величину принято обозначать буквой g .

2.1.4. Значения физических величин в стационарных состояниях

Полная характеристика стационарных состояний дается квантовой механикой.

Все физические величины, соответствующие состоянию атомной системы с определенной энергией, то есть стационарному состоянию, можно разделить, согласно квантовой механике, на два рода. Одни из них могут иметь *определенные значения* в этом состоянии, другие иметь их не могут. Для последних можно определить лишь вероятность различных значений в рассматриваемом состоянии. Остановимся пока на рассмотрении величин, имеющих определенные значения в стационарном состоянии, задание которых дает важную характеристику соответствующего уровня энергии. Для свободной системы (атома или молекулы в достаточно разреженном газе) наряду с энергией определенное значение имеет величина момента количества движения. В отличие от классической механики, согласно которой можно одновременно задать все три проекции момента количества движения на три взаимно перпендикулярные оси, согласно квантовой механике любые две проекции момента количества движения не могут одновременно иметь определенных значений. Однако и не требуется знать значения всех трех проекций. Для полной характеристики состояния атомной системы, согласно квантовой механике, достаточно знать значение лишь всех тех независимых друг от друга величин, которые одновременно могут иметь определенные значения. Число подобных величин равно числу степеней свободы системы. Таким образом, полная характеристика системы с r степенями свободы дается заданием значений r физических величин, обладающих тем свойством, что они могут одновременно иметь определенные значения. При рассмотрении стационарных состояний одной из этих величин является энергия системы. Рассмотрим пример атома водорода. Движение электрона относительно ядра (“орбитальное движение”) определяется тремя независимыми координатами и ему соответствуют три степени свободы. Для характеристики состояния свободного атома водорода

(без учета собственного механического момента электрона – спина электрона) необходимо задать значение трех независимых величин. Такими величинами являются энергия атома E , его момент количества движения $M_p^{(orb)}$ относительно ядра – орбитальный момент (в других обозначениях M_L , $|\vec{L}|$, $|\vec{l}|$) и одна из проекций этого момента, за которую обычно принимается проекция $M_{pz}^{(orb)}$ (или M_{Lz} , L_z , l_z) по оси Z .

Кроме того, электрон обладает не связанным с движением частицы в пространстве собственным моментом количества движения – спином. Это свойство элементарных частиц (и электрона в том числе) является специфически квантовым и, строго говоря, не допускает классической интерпретации. Учет спина электрона означает введение четвертой степени свободы: соответствующей четвертой величиной, имеющей определенное значение наряду с E , $M_p^{(orb)}$ и $M_{pz}^{(orb)}$, является проекция собственного момента количества движения электрона $M_{pz}^{(спин)}$ (или S_z) – спинового момента – на ось Z .

Другой пример, являющийся тривиальным, представляют системы с одной степенью свободы, к числу которых относятся, в частности, линейный гармонический осциллятор. В этом случае состояние полностью характеризуется заданием значения одной физической величины, а именно энергии.

Возможные значения величин, характеризующих стационарное состояние, находятся путем решения квантовомеханической задачи для рассматриваемой системы. При этом для энергии возможные значения оказываются дискретными – энергия квантуется, если движение в системе является финитным (конечным), то есть с классической точки зрения происходит в ограниченном пространстве, как, например, связанное движение электрона в атоме водорода; они оказываются непрерывными – энергия не квантуется, если движение в системе является инфинитным (бесконечным), т. е. с классической точки зрения происходит в неограниченном пространстве, как, например, движение электрона в случае ионизированного атома водорода, когда электрон может уходить на бесконечность. Моменты количества движения и их проекции (имеющие определенные значения) всегда квантуются – их возможные значения оказываются всегда дискретными.

В результате квантования возможные значения физических величин для конкретных атомных систем выражаются через квантовые числа. Характеристика уровней энергии при помощи квантовых чисел – одна из основ систематики спектров атомов и молекул. Например, для атома водорода важнейшей характеристикой его уровней энергии является главное

квантовое число n , определяющее возможные дискретные значения энергии E_n ; каждая линия в спектре характеризуется заданием квантовых чисел n_1 и n_2 комбинирующих уровней.

2. 2. Вероятности переходов

2.2.1. Спонтанные и вынужденные переходы

Согласно теории Бора испускание (поглощение) происходит при квантовом переходе микрочастиц из одного стационарного состояния в другое.

Рассмотрим квантовые переходы, которые могут происходить между двумя произвольно выбранными состояниями i и k . Соответствующие этим состояниям энергетические уровни обозначим E_i и E_k , а их *населенности* через N_i и N_k (*под населенностью энергетического уровня i понимают число частиц в единице объема среды одновременно пребывающих в состоянии с энергией E_i*). Нас будут интересовать оптические квантовые переходы, т.е. переходы, сопровождающиеся излучением или поглощением фотонов. Возможны три типа оптических переходов:

- спонтанные;
- вынужденные с излучением;
- вынужденные с поглощением.

Самопроизвольные, т. е. происходящие при отсутствии воздействия внешнего излучения (фотонов), в силу присущих атомной системе внутренних закономерностей, квантовые переходы микрочастиц из возбужденного состояния в основное или другое возбужденное состояние с меньшей энергией называются *спонтанными*, а сопровождающее такие переходы излучение — спонтанным (рис. 2.2.а). Точно предсказать момент спонтанного перехода в силу его случайности принципиально невозможно, поэтому можно говорить лишь о вероятности того, что переход произойдет через какое-то время.

Впервые связал вопрос об излучении с вероятностью А.Эйнштейн при рассмотрении равновесия излучения с веществом с квантовой точки зрения. Он предложил процесс излучения или поглощения характеризовать *вероятностью*, или численным коэффициентом, который определяет, сколько переходов происходит в среднем в единицу времени с каждым атомом из данной совокупности (ансамбля) частиц.

Если квантовый переход атомной системы происходит в результате воздействия внешнего излучения, то его называют *вынужденным* (или индуцированным, стимулированным), а излучение вынужденным (рис. 2.2.б).

Поглощение всегда является вынужденным (рис. 2.2.в).

Понятия соответствующих переходов могут быть определены, если рассматривать элементарные процессы изменения энергии атомных систем как мгновенные и считать, что каждый процесс может произойти в любой момент времени, независимо от остальных процессов того же типа (статистическая независимость случайных процессов).

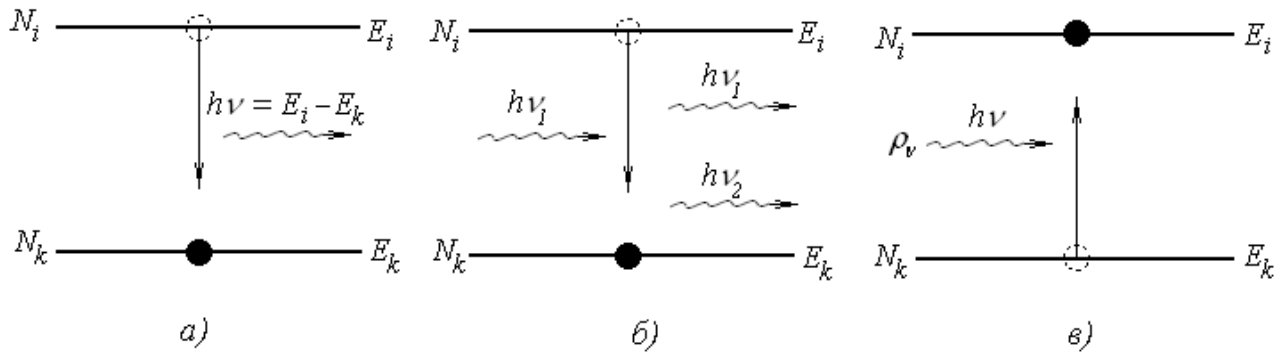


Рисунок 2.2. – Оптические квантовые переходы различных типов

Рассмотрим совокупность одинаковых частиц (ансамбль), способных испускать либо поглощать фотоны частоты:

$$\nu = \nu_{ik} = \frac{1}{h}(E_i - E_k)$$

Число $Z_{ik}^{(cn)}$ спонтанных переходов в единицу времени с верхнего уровня E_i на нижний E_k будет пропорционально числу частиц N_i на исходном уровне, т. е.

$$Z_{ik}^{(cn)} = A_{ik} N_i. \quad (2.34)$$

Соотношение (2.34) строго выполняется, если элементарные процессы независимы от концентрации частиц (например, газ не очень высокой плотности).

Постоянный коэффициент пропорциональности

$$A_{ik} = \frac{Z_{ik}^{(cn)}}{N_i} \quad (2.35)$$

определяет число спонтанно испускаемых в единицу времени фотонов частоты ν_{ik} в расчете на одну возбужденную частицу с энергией E_i . Коэффициент A_{ik} называется вероятностью спонтанного испускания или

коэффициентом Эйнштейна для спонтанного испускания и имеет размерность обратную времени (c^{-1}).

Число $Z_{ki}^{(ногл)}$ поглощенных в единице объема и в единицу времени фотонов так же пропорционально населенности N_k исходного уровня E_k . Однако в отличие от предыдущего случая, поглощение является вынужденным процессом (рис. 2.2.в). Поэтому оно будет зависеть от плотности падающего излучения $\rho(\nu_{ik})$ на данной частоте, или энергии фотонов в единице объема. Следовательно,

$$Z_{ki}^{(ногл)} = B_{ki} N_k \rho(\nu_{ik}). \quad (2.36)$$

Отсюда постоянный коэффициент пропорциональности

$$B_{ki} = \frac{1}{\rho(\nu_{ik})} \frac{Z_{ki}^{(ногл)}}{N_k} \quad (2.37)$$

определяется как число поглощенных в единицу времени фотонов частоты $\nu \equiv \nu_{ik}$, отнесенных к одной частице с энергией E_k и единице плотности излучения. Его называют *коэффициентом Эйнштейна для поглощения*.

Произведение

$$B_{ki} \rho(\nu_{ik}) = \frac{Z_{ki}^{(ногл)}}{N_k}, \quad (2.38)$$

имеющее, как и коэффициент A_{ik} , размерность обратную размерности времени, представляет собой уже вероятность перехода $k \rightarrow i$ не при единичном значении плотности энергии излучения, а при $\rho(\nu_{ik})$.

Переход частицы из возбужденного состояния в состояние с меньшей энергией может быть обусловлен внешним электромагнитным излучением, частота которого удовлетворяет условию $h\nu_{ik} = E_i - E_k$. В этом случае квантовый переход и возникающее излучение называют вынужденным (индуцированным) (рис. 2.2. б). Коэффициент

$$B_{ik} = \frac{1}{\rho(\nu_{ik})} \frac{Z_{ik}^{(вын)}}{N_i} \quad (2.39)$$

называют *коэффициентом Эйнштейна для вынужденного испускания*, а

$$B_{ik} \rho(\nu_{ik}) = \frac{Z_{ik}^{(вын)}}{N_i} \quad (2.40)$$

представляет собой вероятность вынужденного испускания.

Отметим важное отличие вынужденного испускания от спонтанного. Поскольку спонтанные переходы происходят самопроизвольно и независимо друг от друга и внешнего излучения, то излучаемые при этом фотоны имеют различные фазы, направления распространения и состояния поляризации. Другими словами, спонтанное излучение неполяризовано и некогерентно. Характерной особенностью вынужденного излучения является его полная тождественность внешнему излучению по частоте, фазе, направлению распространения и поляризации.

Установим связь между коэффициентами Эйнштейна. Рассмотрим ансамбль частиц, находящийся в термодинамическом равновесии с электромагнитным полем излучения. В условиях термодинамического равновесия атомы распределены по энергетическим уровням по закону Больцмана, а плотность энергии излучения $\rho(\nu)$ – по закону Планка. При стационарном процессе число переходов $k \rightarrow i$ и $i \rightarrow k$ за время dt в единице объема одинаково и можно записать:

$$dN_{i \rightarrow k} = dN_{k \rightarrow i} , \quad (2.41)$$

$$Z_{ik}^{(уч)} = Z_{ki}^{(воз)}$$

или

$$B_{ki} N_k \rho(\nu_{ik}) = [A_{ik} + B_{ik} \rho(\nu_{ik})] N_i . \quad (2.42)$$

Для удобства рассмотрения перепишем (2.42) в виде:

$$\rho(\nu_{ik}) = \frac{A_{ik} N_i}{B_{ki} N_k - B_{ik} N_i} = \frac{A_{ik}}{B_{ki} \frac{N_k}{N_i} - B_{ik}} . \quad (2.43)$$

По закону Больцмана

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} \quad (2.44)$$

Здесь g_k и g_i – статистические веса уровней k и i (факторы вырождения), k – постоянная Больцмана. Сделав подстановку (2.44) в (2.43) получаем

$$\rho(\nu_{ik}) = \frac{A_{ik}}{B_{ki} \frac{g_k}{g_i} e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - B_{ik}}. \quad (2.45)$$

Так как с беспредельным возрастанием температуры плотность излучения $\rho(\nu_{ik})$ тоже стремиться к бесконечности, то при $T \rightarrow \infty$ знаменатель в формуле (2.45) должен обращаться в нуль. Это возможно лишь при условии, что $\frac{g_k}{g_i} B_{ki} = B_{ik}$. Отсюда находим соотношение между Эйнштейновскими коэффициентами B_{ki} и B_{ik}

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik}. \quad (2.46)$$

В частном случае, при отсутствии вырождения ($g_k = g_i$)

$$B_{ki} = B_{ik} \quad (2.47)$$

Физический смысл соотношения (2.47) заключается в том, что при $\rho(\nu) = \text{Const}$ (в условиях термодинамического равновесия) процессы вынужденного излучения и поглощения (в пересчете на одно невырожденное состояние) равновероятны. Используя соотношение (2.46) перепишем формулу (2.45) в виде:

$$\rho(\nu_{ik}) = \frac{A_{ik}}{B_{ki} \frac{g_k}{g_i} \left(e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - 1 \right)} = \frac{g_i}{g_k} \frac{A_{ik}}{B_{ki}} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - 1}.$$

Это выражение должно совпасть с выражением для $\rho(\nu_{ik})$ по формуле Планка

$$\rho(\nu_{ik}) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - 1}. \quad (2.48)$$

Из сравнения обоих выражений получаем:

$$A_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki} \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3} = B_{ik} \frac{8\pi h \nu_{ik}^3}{c^3}. \quad (2.49)$$

Из соотношения (2.49) следует, что вероятность спонтанных переходов не зависит от температуры и пропорциональна ν^3 . Поэтому спонтанное излучение существенно в оптическом диапазоне спектра, в то время как в радиодиапазоне им можно попросту пренебречь. Кроме того, в оптическом диапазоне в равновесных условиях вероятность вынужденных переходов исчезающе мала по сравнению со спонтанным. Так при $\nu = 5 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ ($\lambda = 0,6 \text{ мкм}$), $T = 300 \text{ К}$ отношение вероятностей спонтанного и вынужденного излучения

$$\frac{B_{ik} \rho(\nu_{ik})}{A_{ik}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ik}}{kT}} - 1} \approx 10^{-100}.$$

В связи с этим вынужденное излучение в оптическом диапазоне спектра долгое время просто не учитывалось. Формулы (2.46) и (2.49) дают соотношение между тремя эйнштейновскими коэффициентами A_{ik} , B_{ki} и B_{ik} . Таким образом, для описания всех трех процессов: спонтанного и индуцированного излучения и поглощения света – достаточно задать один из коэффициентов A_{ik} , B_{ki} и B_{ik} ; два других могут быть тогда вычислены. Обычно за атомную константу принимают вероятность перехода A_{ik} .

2.2.2. Время жизни возбужденных состояний

Вероятность перехода определяет длительность пребывания частиц в возбужденном состоянии или, как принято говорить, их *время жизни*. Время жизни непосредственно зависит от вероятности спонтанного испускания A_{ik} .

Рассмотрим убыль частиц N_i на верхнем уровне вследствие потери ими энергии при спонтанном испускании фотонов, полагая, что в начальный момент времени $t = 0$ населенность уровня энергии E_i равнялась N_{i0} и что в дальнейшем возбуждение не производится. Из-за спонтанных переходов убыль частиц с уровня i на k (а значит и прибавка частиц в состоянии k) за время от t до $t + dt$

$$-(dN_i)_k = A_{ik} N_i dt. \quad (2.50)$$

Откуда

$$A_{ik} = -\frac{1}{N_i} \frac{(dN_i)_k}{dt}, \quad (2.51)$$

т.е. вероятность спонтанного перехода равна относительной убыли числа возбужденных частиц в единицу времени за счет этого же перехода. Новое определение A_{ik} полностью соответствует предыдущему определению (2.35). A_{ik} – число спонтанно излученных фотонов в единицу времени частоты ν_{ik} в расчете на одну возбужденную частицу с энергией E_i .

Рассматривая состояние возбужденной частицы как стационарное, т. е. не изменяющееся с течением времени, вплоть до момента испускания фотона, мы вводим вероятность спонтанного испускания, определяющуюся свойствами этого состояния как величину, не зависящую от времени.

Изменение числа частиц N_i с уровня E_i на различные другие энергетические уровни E_k происходит независимо друг от друга. Поэтому полная убыль частиц в результате таких переходов

$$-dN_i = -\sum_k (dN_i)_k = \sum_k A_{ik} N_i dt \quad (2.52)$$

Вводя *полную вероятность* спонтанных переходов с уровня E_i на все уровни E_k равную сумме вероятностей A_{ik} отдельных переходов

$$A_i = \sum_{ik} A_{ik} = -\frac{1}{N_i} \frac{dN_i}{dt}, \quad (2.53)$$

получим уравнение

$$-dN_i = A_i N_i dt, \quad (2.54)$$

решение которого дает закон убывания числа возбужденных частиц со временем

$$N_i = N_{i0} e^{-A_i t}, \quad (2.55)$$

где $N_{i0} = N_i(t=0)$. Таким образом, заселенность уровня N_i убывает со временем по показательному закону.

Различные частицы существуют в возбужденном состоянии различное время. Можно определить *время жизни возбужденного состояния* как *среднюю продолжительность нахождения частицы в возбужденном состоянии*. Из определения среднего времени:

$$\bar{t}_i = \int_0^{\infty} t P_i(t) dt, \quad (2.56)$$

где $P_i(t)dt$ – вероятность того, что за промежуток времени от t до $t + dt$ атом, находящийся на уровне E_i , испытает спонтанный переход.

Число частиц, испустивших фотоны за время от t до $t + dt$ равно согласно (2.54) и (2.55)

$$-dN_i = A_i N_{i0} e^{-A_i t} dt.$$

Тогда вероятность $P_i(t)dt$ определяется как

$$-\frac{dN_i}{N_{i0}} = A_i e^{-A_i t} dt.$$

Теперь найдем среднюю продолжительность жизни возбужденного состояния τ_i :

$$\tau_i = \bar{t} = \int_0^{\infty} t A_i e^{-A_i t} dt = \frac{1}{A_i} \int_0^{\infty} t A_i e^{-A_i t} d(A_i t) = \frac{1}{A_i}$$

(Здесь учтено, что $\int_0^{\infty} Z e^{-Z} dZ = 1$, где $Z = A_i t$).

Таким образом, средняя продолжительность нахождения частицы в возбужденном состоянии равна обратной полной вероятности спонтанного испускания

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} = \frac{1}{\sum_k A_{ik}}. \quad (2.57)$$

Обычно время жизни электронных состояний атомов и молекул с энергиями возбуждения порядка нескольких электронвольт, что соответствует испусканию в видимой и близкой ультрафиолетовой области, имеет порядок 10^{-8} с , т.е. $A_{ik} = 10^8 \text{ с}^{-1}$. Например для дублета натрия

$$\lambda_{Na} = 5890 \text{ Å};$$

$$\tau_{Na} = 3,7 \cdot 10^{-8} \text{ с} ;$$

$$A_{Na} = 2,7 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1} .$$

Так как τ_i – средняя продолжительность существования частицы в возбужденном состоянии, т. е. среднее время, спустя которое частица испустит фотон, то $A_i = 1/\tau_i$ есть среднее число фотонов, испускаемых частицей за единицу времени, если ее каждый раз возбуждать вновь сразу после момента испускания фотона.

Следует иметь в виду, что время жизни в общем случае определяет полную вероятность спонтанных переходов с данного верхнего уровня i на все нижние k и является характеристикой именно этого верхнего уровня i , а не отдельного перехода.

В общем случае, в реальных условиях возбужденные частицы теряют энергию не только на излучение, но и на так называемые безызлучательные переходы, которые осуществляются, в частности, при столкновениях частиц (энергия возбуждения переходит в кинетическую энергию частицы). Обозначим вероятность безызлучательного перехода через C_i . Тогда закон убывания по аналогии с (2.55) можно записать в виде:

$$N_i = N_{i0} e^{-(A_i + C_i)t} . \quad (2.58)$$

В этом случае средняя длительность жизни возбужденного состояния

$$\tau'_i = \frac{1}{A_i + C_i} = \frac{1}{A_i} \frac{A_i}{A_i + C_i} = \frac{\tau_i}{\gamma_i}, \quad (2.59)$$

т.е.

$$\tau'_i < \tau_i \quad \text{в} \quad \gamma_i = 1 + \frac{C_i}{A_i} \quad \text{раз.}$$

Таким образом, при наличии безызлучательных переходов сокращается длительность существования возбужденных состояний. Наряду с уменьшением времени жизни происходит и уменьшение числа испускаемых фотонов, следовательно, уменьшается интенсивность испускания (так называемое тушение).

Число испускаемых фотонов также уменьшается в γ_i раз:

$$N'_{i0} = \frac{1}{\gamma_i} N_{i0},$$

т. е., если бы не было безызлучательных переходов, то высвечивались бы все N_{i0} частиц.

В связи с этим в спектроскопии вводится понятие о *квантовом выходе испускания*, как об отношении числа испущенных фотонов N'_{i0} к числу поглощенных фотонов N_{i0} (равное числу возбужденных атомов), т.е.

$$\beta_i = \frac{N'_{i0}}{N_{i0}} = \frac{A_i}{A_i + C_i} = \frac{1}{\gamma_i} \quad (2.60)$$

Если вероятности спонтанных переходов с данного возбужденного уровня равны нулю или очень малы, то атомная система при отсутствии внешнего воздействия может находиться на таком уровне (называемом *метастабильным*) весьма долгое время. Для метастабильных уровней время жизни будет определяться вероятностью безызлучательных переходов, а квантовый выход, соответственно будет близок к нулю. В предельном случае $A_i = 0$ и поглощение отсутствует ($\beta_i = 0$), т.е. возбуждение за счет электромагнитного излучения вообще невозможно. Наличие метастабильных уровней важно при подборе рабочих сред для лазеров.

2.2.3. Дипольное излучение. Вероятность спонтанного перехода

Коэффициенты Эйнштейна для спонтанного испускания и поглощения, связанные между собой соотношением (2.49), могут быть выражены через величину, характеризующую переход и определяющуюся свойствами комбинирующих уровней рассматриваемой атомной системы. Такой величиной является *электрический или магнитный момент перехода* – величина, соответствующая, с классической точки зрения, амплитуде изменения электрического или магнитного момента системы. Согласно классической электродинамике испускание и поглощение связано с изменением этих моментов во времени.

Рассмотрим важнейший тип излучения – *электрическое дипольное излучение*, связанное с изменением дипольного момента системы. Будем исходить из результатов классической теории излучения и перейдем от них, на основе принципа соответствия между классической и квантовой теорией, к вероятностям квантовых переходов.

Согласно классической электродинамике свободная система электрических зарядов, движущихся с ускорением, непрерывно теряет энергию в виде излучения. Допустим, что положительный заряд атома связан с большой массой, и его можно считать неподвижным, тогда как более легкий отрицательный заряд (электрон) совершает относительно него

колебания. Такая система представляет собой линейный осциллятор. С электрической точки зрения эта система является диполем. Электрические свойства диполя характеризуются величиной, называемой *дипольным моментом*.

При незначительном затухании можно считать, что заряд $\pm e$ совершает линейные гармонические колебания с амплитудой \vec{a} и круговой частотой $\omega = 2\pi\nu$ около положения равновесия по закону

$$\vec{q} = \vec{a} \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.61)$$

где φ – начальная фаза. Соответствующий дипольный момент равен

$$\vec{P} = \pm e\vec{q} = \pm e\vec{a} \cos(\omega t + \varphi) = \vec{P}_0 \cos(\omega t + \varphi). \quad (2.62)$$

Энергия излучения осциллятора – полная энергия излучения, испускаемая при гармоническом колебании заряда во всех направлениях в единицу времени, – определяется известной формулой классической теории излучения:

$$W = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 \vec{P}}{dt^2} \right|^2 = \frac{2e^2}{3c^3} \left| \frac{d^2 \vec{q}}{dt^2} \right|^2. \quad (2.63)$$

Подстановка ускорения

$$\ddot{\vec{q}} = -\omega^2 \vec{a} \cos(\omega t + \varphi) = -\omega^2 \vec{q}$$

и усреднение по времени (поскольку мы не в состоянии следить за колебаниями с частотой $\omega \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$, что соответствует видимому диапазону) дают

$$\overline{W} = \frac{2e^2 \omega^4}{3c^3} |\vec{a}|^2 \overline{\cos^2(\omega t + \varphi)} = \frac{e^2 \omega^4}{3c^3} |\vec{a}|^2 \quad (2.64)$$

(среднее значение $\overline{\cos^2(\omega t + \varphi)} = \frac{1}{2}$).

Таким образом, энергия излучения осциллятора пропорциональна, согласно классической теории, четвертой степени частоты и квадрату амплитуды колебаний.

Если ввести амплитуду

$$\vec{P}_0 = \pm e\vec{a} \quad (2.65)$$

колебаний дипольного момента согласно (2.62), то (2.64) запишется в виде

$$\overline{W} = \frac{\omega^4}{3c^3} |\vec{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3c^3} \nu^4 |\vec{P}_0|^2. \quad (2.66)$$

Выражение (2.66) справедливо не только для одного заряда, колеблющегося с частотой ν , но и для произвольной системы таких зарядов, характеризуемой суммарным дипольным моментом

$$\vec{P} = \sum_i e\vec{r}_i,$$

где \vec{r}_i – радиус-вектор i -го заряда (для атома \vec{r}_i – радиус-вектор i -го электрона относительно ядра).

С точки зрения квантовой теории число испускаемых фотонов при энергии излучения \overline{W} (2.66) определяется выражением

$$\frac{\overline{W}}{h\nu} = \frac{2\pi\omega^3}{3hc^3} |\vec{P}_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3hc^3} \nu^3 |\vec{P}_0|^2. \quad (2.67)$$

Правильная формула для числа фотонов частотой ν_{ik} , испускаемых в единицу времени при переходе с уровня E_i на уровень E_k получается, если в (2.67) заменить классическую амплитуду \vec{P}_0 колебаний дипольного момента на $2\vec{P}_{ik}$, где \vec{P}_{ik} – *дипольный момент перехода*, характеризующий данный переход и зависящий от свойств комбинирующих уровней. Дипольный момент перехода представляет с точки зрения квантовой механики амплитуду матричного элемента дипольного момента, взятого по волновым функциям начального и конечного состояний, зависящих от времени. Этот матричный элемент равен

$$\vec{P}_{ik} = \int \psi_i^*(x, t) \vec{P}(x) \psi_k(x, t) dx, \quad (2.68)$$

где через x обозначена совокупность координат, от которых зависят волновые функции и дипольный момент. Представляя волновые функции стационарных состояний в виде

$$\psi_i(x, t) = \psi_i(x) e^{-2\pi i \frac{E_i}{h} t}, \quad \psi_k(x, t) = \psi_k(x) e^{-2\pi i \frac{E_k}{h} t},$$

получим

$$\vec{p}_{ik} = e^{\frac{2\pi i(E_i - E_k)t}{h}} \int \psi_i^*(x) \vec{P}(x) \psi_k(x) dx, \quad (2.69)$$

т. е. матричный элемент дипольного момента изменяется со временем с частотой $\nu = \nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$ перехода, а его амплитуда равна

$$\vec{P}_{ik} = \int \psi_i^*(x) \vec{P}(x) \psi_k(x) dx \quad (2.70)$$

Запишем (2.69) в виде

$$\vec{p}_{ik} = \vec{P}_{ik} e^{2\pi i \nu_{ik} t} \quad (2.71)$$

Полный момент классического диполя (см. (2.62)) перепишем в виде

$$\vec{P} = \vec{P}_0 \cos \omega t = \vec{P}_0 \frac{e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}}{2} = \frac{1}{2} \vec{P}_0 e^{2\pi i \nu t} + \frac{1}{2} \vec{P}_0 e^{-2\pi i \nu t}. \quad (2.72)$$

Таким образом, квантовая амплитуда \vec{P}_{ik} вдвое меньше классической \vec{P}_0

$$\vec{P}_0 = 2\vec{P}_{ik}. \quad (2.73)$$

Заменяя в (2.67) \vec{P}_0 в соответствии с (2.73), получим

$$\frac{W_{ik}}{h \nu_{ik}} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 |\vec{P}_{ik}|^2 \quad (2.74)$$

где W_{ik} – энергия, испускаемая системой в единицу времени.

Число фотонов частоты $\nu = \nu_{ik}$, испускаемых свободной системой в единицу времени (число фотонов на одну возбужденную частицу), согласно (2.35) представляет вероятность A_{ik} спонтанного перехода с уровня E_i на уровень E_k . А потому

$$A_{ik} = \frac{W_{ik}}{h \nu_{ik}} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 |\vec{P}_{ik}|^2. \quad (2.75)$$

Формула (2.75) является основной формулой, определяющей вероятность спонтанных переходов. Оценим величину A_{ik} для $\lambda = 4000 \text{ \AA}$. Поскольку $P_{ik} \approx ea$, где заряд электрона $e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ед.СГСЭ}$, $a \approx 1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ (размер атома) и значение остальных констант известно: $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $h = 6,23 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}$, то сделав подстановку, получим $A_{ik} \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$, а время жизни соответственно $\tau \approx 10^{-8} \text{ с}$.

Получив выражение для спонтанного перехода A_{ik} , можно получить, согласно (2.49), выражение и для эйнштейновского коэффициента поглощения

$$B_{ki} = \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\vec{P}_{ik}|^2, \quad (2.76)$$

для вынужденного испускания:

$$B_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\vec{P}_{ik}|^2. \quad (2.77)$$

Основная формула (2.75) применима к случаю перехода между невырожденными уровнями. В случае вырожденных уровней E_i и E_k спонтанные переходы $i\alpha \rightarrow k\beta$ между отдельными состояниями, соответствующими этим уровням ($\alpha = 1, 2, \dots, g_i$ и $\beta = 1, 2, \dots, g_k$, где g_i и g_k — степени вырождения), характеризуются, аналогично (2.35), вероятностями

$$A_{i\alpha, k\beta} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 |\vec{P}_{i\alpha, k\beta}|^2, \quad (2.78)$$

где $P_{i\alpha, k\beta}$ — дипольный момент отдельного перехода.

Общая вероятность перехода $E_i \rightarrow E_k$ определяется суммированием $|\vec{P}_{i\alpha, k\beta}|^2$ по всем невырожденным состояниям энергетического уровня E_i (суммирование по α) и E_k (суммирование по β):

$$S_{ik} = \sum_{\alpha, \beta} |\vec{P}_{i\alpha, k\beta}|^2, \quad (2.79)$$

Последняя величина называется *силой перехода* и характеризует действие всей совокупности осцилляторов отдельных переходов $i\alpha \rightarrow k\beta$.

Вероятности переходов выразятся через силу перехода S_{ik} как:

$$A_{ik} = \frac{1}{g_i} \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{ik}^3 S_{ik} , \quad (2.80)$$

$$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki} = \frac{1}{g_i} \frac{8\pi^3}{3h^2} S_{ik} \quad (2.81)$$

Сила перехода S_{ik} всегда делится на степень вырождения начального уровня, то есть того, с которого происходит переход.

Дипольный момент $\vec{P}_{i\alpha, k\beta}$ является векторной величиной, характеризующей, согласно наглядным представлениям, гармонический осциллятор, который можно сопоставить данному переходу. Этот осциллятор колеблется вдоль направления $\vec{P}_{i\alpha, k\beta}$ с частотой $\nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$ и с амплитудой, равной абсолютной величине $|P_{i\alpha, k\beta}|$. Через квадраты амплитуд колебаний осцилляторов $|P_{i\alpha, k\beta}|^2$ определяются согласно формулам (2.79)-(2.81) вероятности переходов в испускании и поглощении. В случае невырожденных уровней переходу $i \rightarrow k$ соответствует один вполне определенный осциллятор, а в случае вырожденных уровней – совокупность осцилляторов для определенных переходов $i\alpha \rightarrow k\beta$.

2.2.4. Силы осцилляторов

По классической теории испускание и поглощение монохроматического света обусловлено наличием в атоме осцилляторов, частота колебаний которых соответствует частоте наблюдаемой спектральной линии. При этом процесс испускания или поглощения происходит непрерывно во времени. В квантовой теории эти процессы имеют характер мгновенных актов, разделённых некоторым промежутком времени, в течение которого атом находится в стационарном энергетическом состоянии. Несмотря на различия точек зрения квантовой и классической теорий, между ними можно найти соответствие, если рассматривать излучение огромного числа частиц, так называемых ансамблей. В этом случае можно сказать, что классический осциллятор приближённо воспроизводит среднее статическое поведение квантового ансамбля частиц. Соответствие, существующее между излучением классического осциллятора и вероятностями квантовых переходов, позволяет ввести для характеристики переходов особую величину – *силу осциллятора*. Через силы осцилляторов

могут быть выражены вероятности переходов, и они же в классической теории служат мерой интенсивности спектральной линии и дисперсии вещества.

Для вычисления вероятности переходов необходимы приближённые квантовомеханические методы, однако, введя силы осцилляторов, для них можно дать феноменологические выражения. Силы осцилляторов можно непосредственно измерять при исследовании поглощения и дисперсии.

Физический смысл силы осциллятора заключается в следующем. С классической точки зрения атом, находящийся на уровне k , представляет собой один определённый осциллятор. Поглощение одноэлектронным атомом в спектральном интервале вблизи собственной частоты перехода атома ν_{ik} можно описывать как поглощение классического осциллятора с зарядом $q = -e$. С квантовой точки зрения в атоме поглощение света происходит не на одной частоте, а на многих (бесконечном количестве) частотах, соответствующих переходам с уровня E_k на все вышележащие уровни E_i (рис. 2.3), которые оптически связаны с E_k . Каждый из переходов вносит в полное поглощение атома долю, которую охарактеризуем числом f_{ik} . По сказанному выше, величина f_{ik} должна была бы называться *числом осцилляторов*, приходящихся на один атом, но в силу исторических обстоятельств сохраняется старое название – *сила осцилляторов*.

Если рассматривать поглощение ансамбля атомов с полным числом атомов данного сорта N , приходящихся на единицу объёма ($N = N_k$), то число осцилляторов $N_\nu(\nu_{ik})$ может не совпадать с числом атомов N в единице объёма, находящихся в основном состоянии.

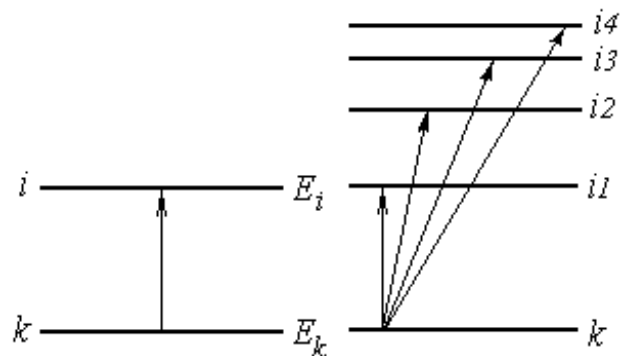


Рисунок 2.3

Например, каждый атом может содержать несколько одинаковых осцилляторов или, наоборот, один осциллятор определённого сорта может в среднем приходиться на несколько атомов. Отношение

$$\frac{N_\nu}{N} = f_\nu, \quad \text{где } \nu = \nu_{ik} \quad (2.82)$$

носит название *силы осциллятора*. В классической теории мощность излучения единицы объёма пропорциональна энергии, излучаемой колеблющимся электроном (осциллятором) в единицу времени и числу излучающих осцилляторов N_ν , в то время как в квантовой теории мощность

излучения единицы объёма определяется вероятностью перехода A_{ik} и населённостью исходного уровня N_i .

Рассмотрим связь между силой осциллятора f_{ik} и вероятностью перехода A_{ik} . Пусть имеем осциллятор с начальной энергией

$$U_0 = \frac{1}{2} m \omega^2 a_0^2, \quad (2.83)$$

где a_0 – начальная амплитуда колебаний. Потеря энергии классического осциллятора во всех направлениях в единицу времени согласно (2.64) равна

$$-\frac{dU}{dt} = \langle W \rangle = \frac{e^2}{3c^3} \omega^4 a^2, \quad (2.84)$$

где a – амплитуда колебаний для момента времени t . Последнее выражение представим в виде

$$-\frac{d}{dt}(U) = -\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} m \omega^2 a^2\right) = \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 \left(\frac{2e^2 \omega^2}{3c^3 m}\right), \quad (2.85)$$

или

$$-\frac{dU}{dt} = \frac{2e^2 \omega^2}{3c^3 m} U = \gamma_0 U, \quad \text{где } \gamma_0 = \frac{2e^2 \omega^2}{3c^3 m}. \quad (2.86)$$

Интегрируя, получим

$$U = U_0 e^{-\gamma_0 t}. \quad (2.87)$$

Коэффициент затухания

$$\gamma_0 = \frac{2e^2 \omega^2}{3c^3 m} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3c^3 m} \quad (2.88)$$

не зависит от начальной амплитуды и начальной энергии колебаний. Он имеет размерность c^{-1} . При определённой частоте колебаний ν коэффициент затухания γ_0 имеет вполне определённое значение. Для видимой области спектра ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$, $\nu/c = 1/\lambda = 20000 \text{ см}^{-1}$) $\gamma_0 = 0,88 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, если в начальный момент времени имелось N_0 осцилляторов и их полная энергия была $N_0 U_0$, то затем энергия убывает согласно выражению (2.87) по закону

$$N_0 U = N_0 U_0 e^{-\gamma_0 t}. \quad (2.89)$$

Сопоставим этот результат с потерей энергии N_0 возбуждёнными частицами. По квантовой теории для случая, когда имеется лишь один возможный переход с энергетического уровня E_i на уровень E_k (E_k – основной уровень), число N_0 возбуждённых частиц будет убывать по экспоненциальному закону $N = N_0 e^{-A_0 t}$ ($N = N_i$, $N_0 = N_{i0}$, $A_0 = A_{ik} = A_i$), а их полная энергия $N h \nu$ будет уменьшаться согласно аналогичному соотношению

$$N h \nu = N_0 h \nu e^{-A_0 t}. \quad (2.90)$$

Сравнение классического результата (2.89) и квантового (2.90) показывает, что оба закона дают одинаковое убывание полной энергии со временем, если полагать

$$A_0 = A_i = \gamma_0$$

а при $U_0 = h \nu$ они в точности совпадут. Различие классической картины и действительно наблюдающихся квантовых процессов состоит в том, что классические осцилляторы с начальной энергией $h \nu$ будут терять её постепенно, все одинаковым образом, а действительное испускание будет происходить квантовым образом порциями $h \nu$, отдаваемыми целиком разными частицам в различные моменты времени.

Коэффициент затухания γ_0 с квантовой точки зрения, подтверждённой опытом, определяет вероятность перехода с данной частотой $\nu = \nu_{ik} = (E_i - E_k)/h$.

Значение вероятности перехода $A_0 = A_{ik} = A_i$, дающей такой же закон затухания спонтанного излучения с коэффициентом затухания γ_0 как и для дипольного излучения упруго связанного электрона (осциллятора), согласно классической теории

$$A_0 = \gamma_0 = \frac{2e^2\omega^2}{3c^3m} = \frac{8\pi^2e^2\nu^2}{3c^3m}. \quad (2.91)$$

Действительная вероятность перехода A_{ik} с частотой $\nu = \nu_{ik}$ в общем случае отличается от A_0 , и зависит, кроме всего прочего, ещё и от свойств комбинирующих уровней.

Определим силу осциллятора f_{ik} для данного перехода A_{ik} , как отношение действительной вероятности перехода к A_0 :

$$f_{ik} = \frac{A_{ik}}{A_0} \quad \text{или} \quad A_{ik} = f_{ik} A_0. \quad (2.92)$$

При $f_{ik} = 1$ получаем вероятность перехода $A_{ik} = A_0 = \gamma_0$.

Таким образом, величина $A_0 = \gamma_0$ представляет естественную единицу измерения вероятностей спонтанного перехода, а *сила осциллятора* характеризует как бы *долю участия* классического осциллятора (например колеблющихся электронов в атоме) в данном квантовом переходе.

Согласно (2.91) и (2.92)

$$f_{ik} = \frac{3c^3m}{8\pi^2e^2\nu^2} A_{ik}, \quad \text{и обратно} \quad A_{ik} = \frac{8\pi^2e^2\nu^2}{3c^3m} f_{ik}. \quad (2.93)$$

В отличие от A_{ik} величина f_{ik} является безразмерной величиной (безразмерной вероятностью в единицах A_0 или относительной вероятностью).

Пользуясь формулами, определяющими связь между коэффициентами Эйнштейна, можно перейти к вероятности поглощения $B_{ik} \rho(\nu)$.

Различают силы осцилляторов для испускания f_{ik} , которые считаются отрицательными ($f_{ik} < 0$), и силы осцилляторов для поглощения, которые считаются положительными ($f_{ki} > 0$) и

$$f_{ki} = -\frac{g_i}{g_k} f_{ik}, \quad (2.94)$$

где g_i, g_k – кратности вырождения соответствующих уровней.

Тогда для поглощения получим

$$f_{ki} = \frac{3m\hbar\nu}{\pi e^2} B_{ki}, \text{ и наоборот } B_{ki} = \frac{\pi e^2}{3m\hbar\nu} f_{ki} \quad (2.95)$$

Для дипольного излучения, обусловленного электрическими дипольными переходами выполняется *правило сумм сил осцилляторов Томаса – Куна*:

Сумма сил осцилляторов, соответствующих всем возможным переходам с заданного уровня E_k на все другие уровни E_i , рассчитанная на одну степень свободы электрона равна единице:

$$\sum_i f_{ki} = 1 \quad (2.96)$$

Силы осцилляторов и вероятности переходов быстро убывают при росте квантового числа n . Так сила осциллятора первой линии серии Лаймана ($k=1 \rightarrow i=2$) $f_{12} = 0,4162$, а третьей ($k=1 \rightarrow i=4$) $f_{14} = 0,0139$.

2.3. Интенсивности в спектрах

2.3.1. Мощности испускания и поглощения и населенности уровней

Основной экспериментальной характеристикой спектров атомов и молекул, наряду с частотами спектральных линий, являются их интенсивности.

Интенсивности в спектрах испускания непосредственно связаны с энергией, испускаемой возбужденными частицами в источниках излучения. Интенсивности в спектрах поглощения связаны с коэффициентами поглощения исследуемого вещества, которая, в свою очередь, зависит от энергии, поглощаемой частицами этого вещества.

Число процессов испускания и поглощения в единицу времени для спонтанного $Z_{ik}^{(cn)}$, вынужденного $Z_{ik}^{(вын)}$ испускания и поглощения $Z_{ki}^{(ногл)}$ равны произведению вероятностей переходов A_{ik} , $B_{ik}\rho(\nu)$ и $B_{ki}\rho(\nu)$ на населенности исходных уровней – верхнего N_i и нижнего N_k :

$$Z_{ik}^{(cn)} = A_{ik} N_i, \quad Z_{ik}^{(вын)} = B_{ik} \rho(\nu) N_i, \quad Z_{ki}^{(ногл)} = B_{ki} \rho(\nu) N_k \quad (2.97)$$

Мощности испускания и поглощения (энергии испускаемые и поглощаемые в единице объема в единицу времени) соответственно получим, умножая числа (2.61) на энергию фотона $h\nu_{ik} = E_i - E_k$:

$$W_{ik}^{(cn)} = h\nu A_{ik} N_i, \quad W_{ik}^{(вын)} = h\nu B_{ik} \rho(\nu) N_i, \quad W_{ki}^{(ноэл)} = h\nu B_{ki} \rho(\nu) N_k. \quad (2.98)$$

(Формально выражения (2.98) используются в спектроскопии и при определении интенсивности спектральных линий, зависящей от энергии регистрируемой в единицу времени единицей поверхности приемника излучения).

Населенности N_i и N_k , входящие в (2.98), зависят от *распределения частиц по уровням энергии*. Поскольку населенность N_j заданного уровня энергии E_j пропорциональна общему числу частиц N_0 в единице объема и числу g_j состояний с заданной энергией, т.е. степени вырождения (статистическому весу) этого уровня энергии, то N_j можно представить в виде

$$N_j = g_j N_0 \varphi_j, \quad (2.99)$$

где

$$\varphi_j = \frac{1}{g_j} \frac{N_j}{N_0}$$

– *функция распределения частиц по дискретным состояниям* (доля всех частиц, находящихся в каждом из состояний с энергией E_j). Для отдельной частицы φ_j дает *вероятность* ее нахождения на g_j -кратно вырожденном уровне E_j .

Общее число частиц равно

$$N_0 = \sum_j N_j = N_0 \sum_j g_j \varphi_j,$$

откуда

$$\sum_j g_j \varphi_j = 1. \quad (2.100)$$

Формула (2.100) представляет очевидное условие, что сумма вероятностей нахождения частицы во всех возможных квантовых состояниях равна единице.

Населенности уровней и вид функции распределения зависят прежде всего от того, находится ли вещество в состоянии термодинамического равновесия.

Рассмотрим населенность уровней при наличии *термодинамического равновесия*, когда *населенность полностью определяется температурой вещества T* . В общем случае такое рассмотрение служит основой для

определения интенсивности в спектрах испускания и поглощения как при наличии равновесия, так и при его нарушениях.

Для вещества, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, распределение частиц по уровням дается законом Максвелла-Больцмана. Этот закон для дискретных уровней можно записать в виде

$$N_i = g_i N_0 A e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (2.101)$$

где A – одинаковый для всех уровней множитель, зависящий от абсолютной температуры T . Формула (2.101) представляет собой частный случай формулы (2.99), когда

$$\varphi_i = A e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (2.102)$$

Множитель A можно найти, если просуммировать (2.102) по всем уровням и учесть (2.100). Тогда

$$\sum_i g_i \varphi_i = \sum_i g_i A e^{-\frac{E_i}{kT}} = A \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = 1,$$

откуда

$$A = \frac{1}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} = \frac{1}{Z}, \quad (2.103)$$

где Z – статистическая сумма (сумма по состояниям)

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (2.104)$$

Закон (2.101) определяет абсолютную населенность уровней E_i в состоянии термодинамического равновесия. Отношение населенностей двух уровней E_i и E_k в соответствии с (2.101) равно

$$N_i / N_k = (g_i / g_k) e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}}. \quad (2.105)$$

Оно не зависит от общего числа частиц и от значения множителя A и определяется, с точностью до множителя g_i/g_k , отношением разности $\Delta E = E_i - E_k$ энергий двух рассматриваемых уровней и тепловой энергии kT , где T – абсолютная температура, а k – постоянная Больцмана. Пользуясь (2.105), запишем формулу, определяющую абсолютную населенность уровня E_i , выраженную через населенность N_1 основного уровня

$$N_i = (g_i/g_k) N_1 e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}} \quad (2.106)$$

В формулах для населенности уровней энергии, как абсолютной (2.105), так и относительной (2.106), показательный множитель различным образом зависит от температуры, смотря по тому, мала или велика разность энергий $\Delta E = E_i - E_k$ по сравнению с kT . Если ΔE мало по сравнению с kT , т.е.

$$\alpha = \frac{\Delta E}{kT} \ll 1,$$

то экспонента близка к единице, и приближенно

$$e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT}.$$

Населенность в данном случае мало зависит от температуры – небольшое ее изменение с температурой пропорционально $1/T$. В случае, если ΔE велико по сравнению с kT , т.е.

$$\alpha = \frac{\Delta E}{kT} \gg 1,$$

то экспонента весьма резко зависит от температуры – при увеличении температуры в два раза она увеличивается в

$$\frac{e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}}{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} = e^{\frac{\Delta E}{2kT}}$$

раз, что при условии $\alpha = (\Delta E/kT) \gg 1$ может оказаться очень большим числом.

Отметим, что когда $\Delta E = E_i - E_k$ велико по сравнению с kT для всех возбужденных уровней энергии, то их населенности будут малы по сравнению с населенностью основного уровня (в $e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \ll 1$), и можно положить

$$N_i \sim N_0,$$

и

$$N_i = (g_i/g_1) N_0 e^{-\frac{E_i - E_1}{kT}}, \quad (2.107)$$

где N_0 – общее число частиц данного рода в единице объема.

Покажем это, сделав некоторые числовые оценки N_i . При комнатной температуре $T = 300$ К, $kT \approx 0,025$ эв и разности энергий между двумя уровнями $\Delta E = h\nu \approx 0,5$ эв (что соответствует длине волны $\lambda = 2,5$ мкм) получим $\alpha \approx 20$. Тогда число частиц на возбужденном уровне, лежащем выше основного на 0,5 эв составит (для простоты положим $g_i = g_1$)

$$N_i = N_0 \cdot 2 \cdot 10^{-9}.$$

Для газа при нормальных условиях в 1 см^3 содержится $N_0 = 2,7 \cdot 10^{19}$ частиц (число Лошмидта). Следовательно, число возбужденных частиц в 1 см^3 будет составлять незначительную долю от их общего числа:

$$N_i = 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 2 \cdot 10^{-9} \approx 5 \cdot 10^{10}.$$

Уже при разности энергий $\Delta E \approx 1$ эв ($\lambda = 1,25$ мкм) $\alpha \approx 40$, и для N_i получим

$$N_i = 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 4 \cdot 10^{-18} \approx 10^2,$$

т.е. в 1 см^3 будет содержаться всего 100 возбужденных частиц.

Даже для высоких температур и при значительной разности энергий, например $T \approx 6000$ К (температура на поверхности Солнца) и $\Delta E \approx 5$ эв ($\lambda = 0,25$ мкм, что соответствует ультрафиолетовой области), $\alpha \approx 10$ и получаем

$$N_i = 2,7 \cdot 10^{19} \cdot 4,5 \cdot 10^{-5} \approx 10^{15},$$

т.е. число возбужденных частиц составляет около 0,01 – 0,001% от общего числа частиц.

Приведенные числовые оценки иллюстрируют возможность определения абсолютных населенностей уровней по формуле (2.107) (для ультрафиолетового и видимого диапазонов).

2.3.2. Основные законы равновесного излучения

Наиболее распространенным в природе видом электромагнитного излучения является тепловое излучение. Тепловое излучение происходит за счет внутренней энергии вещества и поэтому свойственно всем телам при любой температуре, отличной от $T = 0$ К.

Каждое тело может не только испускать, но и поглощать тепловое излучение. В изолированной термодинамической системе испускание и поглощение теплового излучения приводит к тому, что в конце концов устанавливается такая температура, при которой распределение энергии между телом и излучением остается неизменным для каждой длины волны. Состояние системы «тело-излучение» при этом будет равновесным.

Излучение, находящееся в равновесии с веществом называют *равновесным* или *излучением абсолютно черного тела* (тёла, полностью поглощающего всю энергию падающего на него излучения). Из всех видов излучения равновесным может быть только тепловое излучение. Все остальные виды свечения, возбуждаемые за счет любого вида энергии, кроме внутренней (тепловой), объединяются под общим названием «люминесценция».

Хотя равновесное излучение обладает сплошным спектром, зависящим только от температуры, но не от рода вещества, а спектры, зависящие от рода вещества, в том числе дискретные спектры, получаются лишь при отсутствии полного термодинамического равновесия, законы равновесного излучения играют в спектроскопии важную роль. Многие вопросы спектроскопии, касающиеся интенсивностей в спектрах, нельзя понять без отчетливых представлений об условиях равновесия излучения.

Рассмотрим конспективно основные законы равновесного излучения, или, иначе, излучения абсолютно черного тела.

Равновесие вещества и излучения всегда осуществляется в некотором объеме. Излучение, распределенное по объему, можно характеризовать интегральной плотностью ρ – полной энергией излучения в единице объема – и определяющей его спектральный состав спектральной плотностью ρ_ν – энергией излучения в единице объема, рассчитанной на единицу интервала частот.

Тогда плотность излучения с частотами от ν до $\nu + d\nu$ равна $\rho_\nu d\nu$ и полная плотность излучения

$$\rho = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu. \quad (2.108)$$

Полная *плотность излучения* дается законом *Стефана-Больцмана*

$$\rho = aT^4, \quad (2.109)$$

т. е. полная (интегральная) плотность равновесного излучения пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры. Постоянная a равна

$$a = 7,564 \cdot 10^{-15} \text{ эрг/см}^3 \text{ град}^4 \quad (2.110)$$

и, из-за ее малости, энергия, приходящаяся на излучение, даже при высоких температурах мала по сравнению с энергией вещества.

Спектральная плотность равновесного излучения описывается *формулой Планка*.

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2.111)$$

Следует иметь в виду, что на опыте мы имеем дело не с плотностью излучения ρ , а с *потоком энергии излучения*. При скорости распространения c через единичную площадку с нормалью, образующей угол θ с направлением распространения, будет проходить поток $c\rho \frac{d\Omega}{4\pi} \cos\theta$. Полный поток через эту площадку по всем направлениям в пределах телесного угла 2π получится интегрированием по θ от 0 до $\pi/2$ и по азимуту φ – от 0 до 2π :

$$\varepsilon = \frac{c\rho}{4\pi} \int \cos\theta d\Omega = \frac{c\rho}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{c}{4} \rho. \quad (2.112)$$

Согласно (2.109) и (2.112) полная испускательная способность (полный поток излучения)

$$\varepsilon = \frac{c}{4}\rho = \frac{ca}{4}T^4 = \sigma T^4, \quad (2.113)$$

где $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-4} \cdot \text{сек}^{-1} = 5,67 \cdot 10^{-12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-4}$.

Эта формула была получена экспериментально Стефаном в 1875 г. и выведена Больцманом в 1884 г. на основе методов термодинамики.

При применении законов равновесного излучения следует учитывать, для каких величин они даются – для плотностей излучения или для потоков.

Формула Планка (2.111) содержит все основные законы равновесного излучения. В предельном случае малых частот $h\nu \ll kT$,

раскладывая в ряд $e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \approx \frac{h\nu}{kT}$, получаем формулу Рэлея-Джинса, установленную Рэлеем и Джинсом исходя из теории классической статистики о распределении энергии по степеням свободы

$$\rho_\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} kT. \quad (2.114)$$

Таким образом, при малых частотах спектральная плотность излучения ρ_ν возрастает пропорционально ν^2 ; существенно, что при заданной частоте ρ_ν , пропорционально T и сравнительно медленно увеличивается с повышением T . В предельном случае больших частот, $h\nu \gg kT$, в знаменателе формулы (2.111) $e^{\frac{h\nu}{kT}} \gg 1$ и при пренебрежении единицей получается формула Вина

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (2.115)$$

Перепишем ее в виде закона смещения Вина об относительном распределении энергии излучения по длинам волн (частотам). Для этого сделаем переход в выражении для плотности излучения от частот к длинам волн

$$\rho_\lambda = -\rho_\nu \frac{d\nu}{d\lambda} = -\rho_\nu \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{c}{\lambda} \right) = \rho_\nu \frac{c}{\lambda^2}$$

и

$$\int_0^{\infty} \rho_{\nu} d\nu = \int_0^{\infty} \frac{c}{\lambda^2} \rho_{\nu} d\lambda = \int_0^{\infty} \rho_{\lambda} d\lambda$$

Для ρ_{λ} тогда получаем

$$\rho_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}}} . \quad (2.116)$$

Максимум излучения находим из условия $\frac{d\rho_{\lambda}}{d\lambda} = 0$, которое дает трансцендентное уравнение $\frac{x e^x}{e^x - 1} = 5$, где $x = \frac{hc}{kT\lambda_{\max}}$.

Решение этого трансцендентного уравнения дает $x = 4,965$. Следовательно,

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} , \quad (2.117)$$

где b – постоянная Вина ($b = 0,2898 \text{ см} \cdot \text{град}$). Согласно (2.117) длина волны, на которую приходится максимум энергии равновесного теплового излучения, обратно пропорциональна температуре.

Из формулы Планка легко получается и закон Стефана-Больцмана, для чего поток излучения энергии запишем как

$$\varepsilon = \frac{c}{4} \rho = \frac{c}{4} \int_0^{\infty} \rho_{\nu} d\nu = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu .$$

Заменив переменную ν на $x = \frac{h\nu}{kT}$, искомое выражение перепишем так:

$$\varepsilon = \frac{2\pi k^4}{c^2 h^3} T^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{2\pi^3 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4 , \quad (2.118)$$

где учтено, что $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^3}{15}$, и получим пропорциональность

четвертой степени абсолютной температуры полного потока излучения (полной испускательной способности черного тела).

Формула Планка охватывает и закон Кирхгофа:

$$\frac{W_{\nu}^{(cn)}}{W_{\nu}^{(ногл)}} = \rho_{\nu}, \quad (2.119)$$

т.е. отношение мощности спонтанного испускания к мощности, поглощенной данным телом, есть величина постоянная и равная спектральной плотности излучения.

2.3.3. Коэффициенты поглощения и определение вероятностей переходов по поглощению спектральных линий

При прохождении световой волны через вещество часть энергии волн затрачивается на возбуждение колебаний электронов. Частично эта энергия вновь возвращается излучению в виде вторичных волн, порождаемых электронами, частично же она переходит в энергию движения атомов, т.е. во внутреннюю энергию вещества. Поэтому интенсивность света при прохождении через вещество уменьшается – свет поглощается в веществе.

Обозначим величину потока излучения частоты ν , падающего на единичную площадку перпендикулярно к ней в направлении оси x (энергию излучения, падающего на площадку за единицу времени) через I_{ν} . Интенсивность света I_{ν} связана с объемной плотностью излучения ρ_{ν} той же частоты соотношением

$$I_{\nu} = c \rho_{\nu}(x) \quad (2.120)$$

Ослабление потока $-dI$ на пути от x до $x + dx$ за счет поглощения

$$-dI_{\nu} = \chi_{\nu} I_{\nu} dx \quad (2.121)$$

где χ_{ν} – коэффициент (или показатель) поглощения, определяющий поглощательную способность среды. Согласно (2.121)

$$\chi_{\nu} = -\frac{1}{I_{\nu}} \frac{dI_{\nu}}{dx}, \quad (2.122)$$

т.е. равен доле энергии, которая поглощается в единицу времени единицей объема, отнесенной к потоку излучения I_{ν} , или относительному изменению потока энергии на единицу длины.

Отношение этой энергии к плотности излучения

$${}^c \chi_\nu = -\frac{c}{I_\nu} \frac{dI_\nu}{dx} = \frac{1}{\rho_\nu(x)} \left(-\frac{dI_\nu}{dx} \right) \quad (2.123)$$

представляет собой так называемую *поглощательную способность*, т.е. отношение мощности поглощаемой энергии к плотности излучения.

В условиях термодинамического равновесия вещества (ансамбля излучающих частиц) с излучением, на квантовом языке, процессы испускания фотонов частицами должны полностью компенсироваться процессами поглощения фотонов, при этом объемная плотность излучения (см. 2.43)

$$\rho_\nu = \frac{A_{ik} N_i}{B_{ki} N_k - B_{ik} N_i} \quad (2.124)$$

Мощность испускания и поглощения находят путем умножения числа соответствующих переходов на энергию кванта $h\nu$. Таким образом ρ_ν , приобретает вид

$$\rho_\nu = \frac{h\nu A_{ik} N_i}{h\nu (B_{ki} N_k - B_{ik} N_i)} \quad (2.125)$$

Мощность испускания и поглощения, так же как и вероятности A_{ik} , $B_{ik}\rho(\nu)$ и $B_{ki}\rho(\nu)$, можно рассчитывать на единицу интервала частот и обозначить их через $W_\nu^{(cn)}$ и $W_\nu^{(ногл)}$. Тогда (2.125) примет вид

$$\rho_\nu = \frac{W_\nu^{(cn)}}{W_\nu^{(ногл)}} = \frac{h\nu N_i A_{ik}(\nu)}{h\nu [N_k B_{ki}(\nu) - N_i B_{ik}(\nu)]} \quad (2.126)$$

Здесь в числителе стоит мощность спонтанного испускания, а в знаменателе – разность мощностей поглощения и вынужденного испускания, т.е. мощность, фактически поглощаемая единицей объема при плотности излучения ρ_ν .

Отношение мощности поглощения $W_\nu^{(ногл)}$ и плотности излучения ρ_ν называют *объемной плотностью поглощательной способности* a_ν

$$a_\nu = \frac{W_\nu^{(ногл)}}{\rho_\nu} = \frac{h\nu N_k B_{ki} \rho_\nu}{\rho_\nu} = h\nu N_k B_{ki} \quad (2.127)$$

С другой стороны, поглощательная способность среды a_ν есть величина, равная $\chi_\nu c$ (см. 2.123). Следовательно, коэффициент поглощения связан с поглощательной способностью соотношением

$$\chi_\nu = \frac{1}{c} a_\nu. \quad (2.128)$$

Без учета вынужденного испускания на основании (2.127) получим

$$\chi_\nu = \frac{1}{c} h\nu N_k B_{ki}. \quad (2.129)$$

Таким образом, коэффициент поглощения пропорционален вероятности поглощения B_{ki} . Следовательно, если известны населенности комбинирующих уровней, то по коэффициенту поглощения можно определить вероятность поглощения.

Поскольку вероятность поглощения B_{ki} связана с силой осциллятора $f_{ki}(\nu)$ соотношением (см. 2.49, 2.93)

$$f_{ki}(\nu) = \frac{3c^3 m}{8\pi^2 e^2 \nu^2} A_{ik} = \frac{3h\nu m}{\pi e^2} B_{ki}, \quad (2.130)$$

то коэффициент поглощения можно записать еще так:

$$(\chi_\nu)_{ki} = \frac{1}{c} \frac{\pi e^2}{3m} N_k f_{ki}(\nu). \quad (2.131)$$

При поглощении из основного состояния (*резонансная линия поглощения*)

$$(\chi_\nu)_{ki} = \frac{1}{c} \frac{\pi e^2}{3m} N_0 f_{li}(\nu), \quad (2.132)$$

где N_0 – общее число частиц в единичном объеме (концентрация частиц).

Таким образом, по экспериментально определяемой величине коэффициента поглощения можно вычислить значения сил осциллятора по формуле

$$f_{li}(\nu) = \frac{1}{N_0} \frac{3cm}{\pi e^2} (\chi_\nu)_{li}. \quad (2.133)$$

В заключение отметим, что из соотношения (2.121) $-dI_\nu = \chi_\nu I_\nu dx$ следует закон Бугера (Закон Бугера-Ламберта-Беера)

$$I_\nu = I_{\nu 0} e^{-\chi_\nu x}. \quad (2.134)$$

Поглощение происходит по показательному закону и на разных частотах – по разному. Толщина поглощающего слоя равная $l_\nu = 1/\chi_\nu$ называется *пробегом излучения*.

2.3.4. Неравновесные спектры испускания и их интенсивности

Для равновесного излучения теория хорошо развита, однако реально наблюдаемые спектры, как правило, являются неравновесными: наблюдаемое излучение не находится в термодинамическом равновесии с веществом. В отличие от спектров поглощения, при изучении которых обычно наблюдается ослабление излучения, проходящего через вещество, находящееся в равновесии, при изучении спектров испускания очень часто приходится иметь дело с источниками излучения, в которых не только отсутствует равновесие излучения с веществом, но и само вещество находится в неравновесных состояниях. Населенность уровней энергии для частиц такого вещества может очень сильно отличаться от равновесной; весьма важны случаи, когда в самом веществе имеется лишь частичное равновесие (равновесие для определенных степеней свободы).

Процессы, в результате которых возникают спектры испускания, могут быть *стационарными* и *нестационарными*.

Испускаемое веществом излучение является постоянным во времени по интенсивности и спектральному составу, если причиной его служат *стационарные* процессы. При этом потери энергии на излучение непрерывно пополняются при помощи возбуждения вещества за счет соответствующего источника каким-либо способом – путем теплового (термического), оптического, электрического возбуждения.

Стационарные неравновесные процессы существенно отличаются от равновесных. При *равновесных процессах* потери энергии путём испускания компенсируются поглощением излучения той же интенсивности и того же спектрального состава, причем осуществляется *детальное*

равновесие для всех типов происходящих процессов излучения. Примером источника стационарного неравновесного излучения являются питаемые постоянным током электрические дуговые разряды.

Спектры стационарного неравновесного излучения получаются, если в источнике излучения вещество находится в термодинамическом равновесии по отношению ко всем степеням свободы и может быть охарактеризовано вполне определенной температурой. Распределение частиц по уровням определяется законом Максвелла - Больцмана:

$$N_j = g_j A e^{-\frac{E_j}{kT}}, \quad (2.135)$$

где A – одинаковый для всех уровней множитель, зависящий от абсолютной температуры. В данном случае имеет место равновесное или *температурное* испускание, а излучение называется *равновесным температурным* или *тепловым*. При этом, однако, излучение, подчиняясь соответствующим законам, не находится в термодинамическом равновесии с веществом и термин «равновесное» относится к состоянию излучающего вещества, в котором это равновесное распределение частиц по уровням сохраняется благодаря подводу каким-либо способом энергии извне и столкновениям между частицами.

В случае *нестационарных процессов излучения* спектры меняются во времени как по спектральному составу, так и по интенсивности. Такого рода испускание создают импульсные разряды, взрывы и т.д.

При термодинамическом равновесии в веществе населенности уровней N_i и N_k определяются законом

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}}, \quad (2.136)$$

где ν_{ik} – частота соответствующего перехода.

Отсюда температура вещества

$$T = - \frac{h\nu_{ik}}{k \ln \left(\frac{g_k N_i}{g_i N_k} \right)}. \quad (2.137)$$

Таким образом, в случае теплового равновесия отношение населенностей уровней определяет полностью температуру вещества.

В общем случае неравновесные спектры испускания по отношению к состоянию равновесия вещества источника излучения можно разделить на три основных типа.

Рассмотренные выше спектры испускания, когда в источнике излучения *вещество находится в термодинамическом равновесии* по отношению ко всем степеням свободы и может быть охарактеризовано, как находящееся при определенной температуре отнесем к *спектрам первого типа*.

Спектры второго типа получаются, когда в источнике излучения *вещество находится в частичном тепловом равновесии*, т. е. равновесное распределение частиц по энергиям осуществляется для некоторых степеней свободы.

Например, может осуществляться случай, когда для разных степеней свободы приближенно имеется равновесное распределение, соответствующее разным температурам. Типичным примером является плазма электрического разряда, которая может характеризоваться двумя температурами: электронной температурой T_e , порядка 10^4 - 10^5 °С (соответствующей максвелловскому распределению электронов по скоростям) и температурой атомов T_a и ионов $T_u \approx 10^3$ °С.

Как в случае спектров первого так и второго типов температуры могут быть определены из соотношения интенсивностей I_{ik}/I_{ji} двух линий испускания $i \rightarrow k$ и $j \rightarrow i$ данного атома или молекулы, если переходы между уровнями энергии соответствуют степеням свободы, для которых имеется равновесное распределение

$$\frac{I_{ik}}{I_{ji}} = \frac{\nu_{ik}}{\nu_{ji}} \frac{N_i}{N_j} \frac{A_{ik}}{A_{ji}} = \frac{\nu_{ik}}{\nu_{ji}} \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{E_j - E_i}{kT}} \cdot \frac{A_{ik}}{A_{ji}}. \quad (2.138)$$

Спектры испускания, соответствующие неполному равновесию в веществе, являются переходными к неравновесным *спектрам третьего типа*, когда в источнике излучения *вещество не находится в тепловом равновесии* в силу условий возбуждения. К таким спектрам испускания относятся различного рода спектры люминесценции, в частности, спектры фотолюминесценции.

Если теплового равновесия нет, то формально можно написать для двух каких-либо уровней соотношение (для невырожденной двухуровневой системы):

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{h\nu_{21}}{kT_{21}}} . \quad (2.139)$$

Однако здесь параметр T_{12} уже не имеет смысла температуры вещества, а характеризует отношение населенностей n_2/n_1 и называется *температурой перехода*, которая соответствует температуре возбуждения с уровня E_1 на уровень E_2 при взаимодействии атома с фотонами, электронами и т.п.

При отсутствии термодинамического равновесия распределение частиц по энергетическим уровням может быть «произвольным»; поэтому, если в основу определения температуры положить распределение Больцмана, то состояния системы, когда $n_2 < n_1$, будут описываться положительной температурой ($T > 0$), если же имеет место *инверсия населенностей*, т.е. $n_2 > n_1$, температура становится отрицательной. Физического смысла отрицательная температура не имеет, это только способ описания инверсного состояния вещества, реализуемого в рабочем теле любого квантового генератора.

Следует отметить, что любой источник электромагнитного излучения может характеризоваться еще и так называемой *эффективной температурой*, которая так же, как температура перехода, не имеет физического смысла, но удобна для описания интенсивности и спектрального состава нетепловых источников формулой Планка (2.111). Формула Планка хорошо описывает излучение абсолютно черного тела, где единственным параметром, от которого зависит интенсивность и спектральный состав излучения, является температура. Для сохранения температуры как параметра и в случае источников, не являющихся абсолютно черным телом, и вводится понятие эффективной температуры. Под *эффективной температурой* источника излучения подразумевается такая температура, которой должно обладать черное тело в соответствующем интервале частот, чтобы интенсивность его излучения и данного источника излучения были одинаковыми.

2.4. Моменты количества движения

2.4.1. Магнитный момент и его связь с механическим моментом

Момент количества движения (момент импульса) является одной из важнейших характеристик движения как отдельных частиц, так и целых систем. Момент количества движения изолированной частицы или замкнутой системы частиц при движении сохраняется. Момент сохраняется и

при движении в *центрально-симметричном силовом поле* (центрально-симметричные поля часто встречаются в атомных системах). В атоме водорода и водородоподобных атомах единственный электрон движется в центральном поле кулоновских сил ядра. В сложных атомах электрическое поле, действующее на электроны, строго говоря не является центральным, так как каждый электрон взаимодействует не только с ядром, но и со всеми остальными электронами атома. Однако и в этом случае поле, действующее на выбранный электрон со стороны частиц, в первом приближении сохраняет сферическую симметрию, т.е. оказывается почти центральным. Таким образом, закон сохранения момента количества движения в микромире играет не меньшую роль, чем в классической физике.

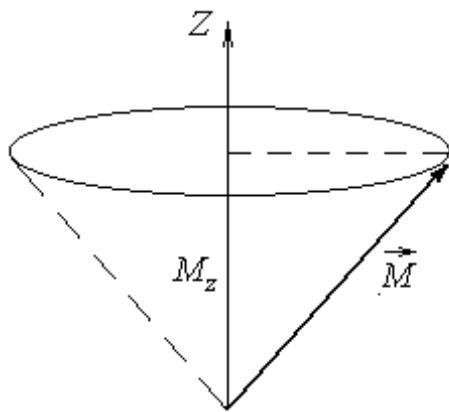


Рисунок 2.4.

Однако в квантовой теории момент импульса существенно отличается от классического. А именно модуль момента количества движения $|\vec{M}|$ может быть задан сколь угодно точно только с одной из проекций, например, M_z . Другие две проекции оказываются полностью неопределенными. Это означает, что направление момента \vec{M} в пространстве является неопределенным. Наглядно подобную ситуацию можно представить, как если бы вектор \vec{M} был бы «размазан» по образующим конуса, ось которого совпадает с направлением координатной оси Z (рис. 2.4). В этом случае вполне определенное значение имеет лишь проекция M_z . Две другие проекции, M_x и M_y оказываются неопределенными.

Для свободной системы (или частиц в центральном силовом поле) квантуется квадрат момента импульса M^2 . В результате квантования он принимает определенные дискретные значения, выражающиеся через квантовые числа – целые или полуцелые, образующие конечную или бесконечную последовательность. Так например, электрон, «движущийся по своей орбите вокруг ядра», обладает орбитальным моментом количества движения, величина которого определяется орбитальным (азимутальным) квантовым числом l . Согласно закону квантования

$$|\vec{M}_l|^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1) \quad (2.140)$$

Отсюда модуль момента

$$|\vec{M}_l| = \sqrt{|\vec{M}_l|^2} = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (2.141)$$

(помимо приведенного выше используется также обозначение $|\vec{L}|$ для атома и $|\vec{l}|$ для электрона).

Одновременно с величиной момента импульса квантуется его проекция M_z по выбранному направлению, за которое обычно принимается ось Z .

Для свободной системы это направления является произвольным. Оно может быть выделено и физически, например, в случае однородного магнитного или электрического поля. Закон квантования проекции орбитального момента количества движения имеет вид

$$M_{lz} = \hbar m_l, \quad (2.142)$$

где m_l – орбитальное магнитное квантовое число, принимающее при заданном l ($2l+1$) значений от l до $-l$, отличающихся друг от друга на единицу:

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, 0, -(l-2), -(l-1), -l, \quad (2.143)$$

образующих спектр величин M_{lz} .

Проекция M_l на ось Z является кратной постоянной Планка, а поскольку ось Z выбирается произвольно, равенство (2.142) означает, что проекция углового момента на любое направление квантуется. Схематически это представлено на рис. 2.5. Подобные схемы носят иллюстративный характер и их не следует понимать буквально, т.е. «вектор» \vec{M} принципиально не имеет определенных направлений в пространстве.

В формулах (2.140) и (2.142) содержатся правила квантования любых типов моментов количества движения как отдельных элементарных частиц, так и состоящих из них систем.

Кроме значений энергии и механических моментов состояние квантовой системы характеризуется значениями магнитных моментов. Поскольку электрон обладает и массой и зарядом, то при его вращательном движении возникает наряду с механическим моментом также магнитный момент, который тесно связан с механическим.

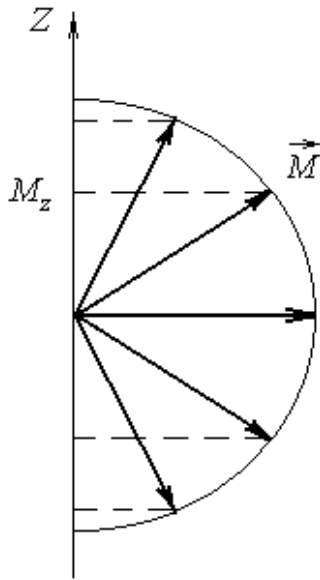


Рисунок 2.5.

Действительно, при движении электрона вокруг ядра в атоме создается механический момент \vec{M}_l орбитального движения, имеющий квантовое значение

$$M = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.144)$$

С другой стороны, вращающийся вокруг ядра электрон действует как круговой ток с силой тока

$$I = -e\nu = -e \frac{v}{2\pi r}, \quad (2.145)$$

где e – заряд электрона, ν – частота вращения, v – скорость движения электрона, r – радиус орбиты.

Магнитное поле кругового тока I эквивалентно полю магнитного диполя с моментом

$$\mu = \frac{1}{c} I S, \quad (2.146)$$

где c – скорость света, S – площадь, охватываемая током ($S = \pi r^2$). Подставляя (2.145) в (2.146) и учитывая, что $M = 2\pi r$, получим

$$\mu_l = -\frac{1}{c} e \frac{v}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{e}{2mc} mvr = -\frac{e}{2mc} M_l, \quad (2.147)$$

или

$$\frac{\mu_l}{M_l} = -\frac{e}{2mc}. \quad (2.148)$$

Величина $\gamma_l = \frac{e}{2mc}$ называется

гиромагнитным (магнитомеханическим) *отношением*. Знак минус в вышеприведенных формулах указывает на то, что «векторы» $\vec{\mu}$ и \vec{M} взаимно

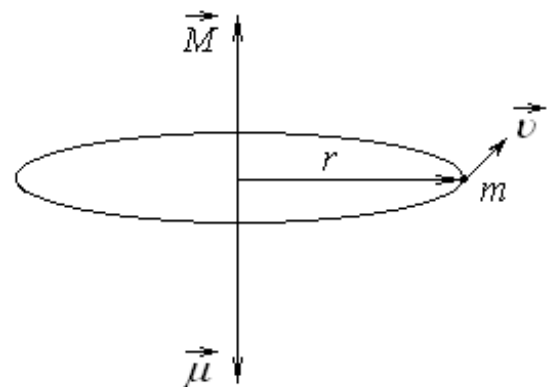


Рисунок 2.6.

противоположны по направлению (в классическом смысле понятия векторов) (см. рис. 2.6.). Очевидно, что для проекций μ_{lz} и M_{lz} сохраняется та же связь

$$\mu_{lz} = -\frac{e}{2mc} M_{lz}. \quad (2.149)$$

С учетом вышеизложенного для орбитального движения электрона магнитный момент равен

$$\mu_l = -\frac{e}{2mc} \hbar \sqrt{l(l+1)} = -\mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2.150)$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \approx 0,93 \cdot 10^{-20} \frac{\text{эрг}}{\text{гаусс}}.$$

μ_B – магнетон Бора, представляющий собой естественную единицу измерения электронных магнитных моментов.

Соответственно для проекций моментов

$$\mu_{lz} = -\mu_B m_l.$$

Таким образом, значения магнитных моментов и их проекций, как видим, определяются теми же квантовыми числами, что и значения механических моментов и их проекций.

Величина магнитного момента у атомов и ориентация этого момента в пространстве по отношению к индукции магнитного поля экспериментально были впервые определены в опыте Штерна и Герлаха по наблюдению расщепления пучка в неоднородном магнитном поле. На атомы, обладающие магнитным моментом, со стороны магнитного поля напряженностью \vec{H} ($H = H_z$), при условии, что его неоднородность порядка размера атома, действует сила

$$F = \mu \frac{\partial H}{\partial z} \cos(\vec{\mu} \vec{H}) = \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial z}. \quad (2.151)$$

В результате опытов было установлено, что пучок атомов расщепляется на несколько пучков. Однако наблюдались случаи (опыты с серебром, водородом, щелочными металлами) при которых пучок атомов, проходя неоднородное магнитное поле расщеплялся на два, что не нашло

объяснения ни с точки зрения планетарной модели атома, ни с квантовой точки зрения. Не нашла объяснения и обнаруженная при исследовании спектров щелочных металлов приборами с большой разрешающей способностью тонкая структура линий атомов, а именно то, что спектральные линии являются двойными (дублетами).

Улембеком и Гоудсмитом (1925 г.) была выдвинута гипотеза, согласно которой электрон обладает не только массой, электрическим зарядом, но также собственным механическим и магнитным моментами. Для описания этого свойства они ввели понятие «спин».

Спином электрона или другой элементарной частицы называют собственный момент импульса.

По аналогии с орбитальным моментом следовало считать, что собственный механический момент – спин, квантуется и, следовательно ему надо сопоставить его квантовое число $s \geq 0$ (т.к. $l \geq 0$).

Механический момент по законам квантовой механики выражается через квантовое число формулой

$$|\vec{M}_s| = \hbar \sqrt{s(s+1)}. \quad (2.152)$$

По тем же законам его проекция на ось квантования может принимать $2s + 1$ значение (так как m принимает $2l + 1$ значение) в тех же единицах \hbar .

Этот момент, как следует из опыта, может иметь только две ориентации относительно напряженности магнитного поля

$$2s + 1 = 2. \quad (2.153)$$

Отсюда $s = 1/2$, а численное значение собственного момента импульса, определяемое через спиновое квантовое число s формулой (2.153) равно

$$M_s = \hbar \sqrt{s(s+1)} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{3} \quad (2.154)$$

Проекция спина M_{sz} на произвольно выбранную ось Z выражается через спиновое магнитное квантовое число m_s и принимает только два значения

$$M_{sz} = \hbar m_s, \quad m_s = \mp s = \frac{1}{2} \text{ и } -\frac{1}{2}. \quad (2.155)$$

Зная величину $\frac{\partial H_z}{\partial z}$ Штерн и Герлах по величине расщепления рассчитали величину проекции спинового магнитного момента электрона. Она оказалась равной $1 \mu_B$.

$$\mu_{sz} = \mp 1 \mu_B. \quad (2.156)$$

Этот результат оказался неожиданным, т.к. приводит к гиромагнитному отношению в 2 раза превышающему отношение γ_l магнитного орбитального момента к механическому орбитальному моменту

$$\frac{\mu_{zs}}{M_{zs}} = \frac{\mp \frac{e\hbar}{2mc}}{\frac{1}{2}\hbar} = \mp 2 \left(\frac{e}{2mc} \right). \quad (2.157)$$

С классической точки зрения гиромагнитное отношение $\gamma = \frac{\mu}{M} = \frac{e}{2mc}$ определяет угловую скорость вращения магнитного момента $\vec{\mu}$ вокруг направления магнитного поля, т.е. является величиной, связанной с вращательным движением. Таким образом, опыт показал, что спин – существенно квантовая величина, не имеющая классического аналога. Он ничего общего не имеет с представлением о вращающейся частице, как первоначально предполагали (это подтвердили и расчеты угловой скорости).

Спин характеризует внутреннее свойство электрона подобно заряду и массе и является свойством одновременно квантовым и релятивистским. В отличие от орбитального момента, спин всегда сохраняется (как внутреннее свойство). Записав соотношение (2.157) через отношение моментов

$$\frac{\mu_s}{M_s} = \mp 2 \left(\frac{e}{2mc} \right),$$

получим

$$\mu_s = -2 \frac{e}{2mc} \hbar \sqrt{s(s+1)} = -2 \mu_B \sqrt{s(s+1)} = -\sqrt{3} \mu_B. \quad (2.158)$$

Соответственно для проекции магнитного спинового момента получим

$$\mu_{sz} = -2 \mu_B m_s. \quad (2.159)$$

Принято говорить, что спиновый момент электрона μ_s равен одному магнетону Бора (а не $\sqrt{3}\mu_B$). Такая терминология связана с тем, что при измерении магнитного момента измеряется его проекция μ_{sz} , а она как раз равна $1\mu_B$.

2.4.2. Правила сложения моментов количества движения

Лишь в самых простейших случаях для характеристик состояния атомной системы достаточно задать значение одного момента количества движения. Обычно можно характеризовать систему заданием значений ряда механических моментов отдельных частей системы, складывающихся в полный механический момент системы в целом.

Рассмотрим систему, состоящую из двух частиц, имеющих орбитальные моменты количества движения \vec{l}_1 и \vec{l}_2 и найдем возможные значения суммарного момента количества движения \vec{L} этой системы. Моменты количества движения – векторные величины; по правилам сложения векторов $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$. Абсолютное значение суммарного момента \vec{L} зависит от взаимной ориентации составляющих моментов \vec{l}_1 и \vec{l}_2 . В квантовой механике векторный характер моментов сохраняется, но необходимо принять во внимание, что как сам момент \vec{L} , так и его проекция L_z квантуются согласно правилам квантования:

$$|\vec{L}|^2 = \hbar^2 L(L+1) \quad (2.160)$$

$$L_z = \hbar m_L,$$

здесь $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ – орбитальное квантовое число; $m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$ – магнитное орбитальное квантовое число, определяющее проекцию \vec{L} на ось Z .

Найдем связь между квантовыми числами L , m_L и $l_1, m_{l_1}, l_2, m_{l_2}$. Обычные правила сложения векторов (см. рис. 2.7) показывают, что

$$\hbar m_L = \hbar m_{l_1} + \hbar m_{l_2} \quad (2.161)$$

или

$$m_L = m_{l_1} + m_{l_2}$$

Чтобы установить возможные значения квантового числа L определим наибольшее и наименьшее его значения. Наибольшее возможное значение L равно наибольшему возможному значению m_L . Следовательно (см. рис. 2.8)

$$L_{\max} = m_{L,\max} = m_{l_1,\max} + m_{l_2,\max} = l_1 + l_2. \quad (2.162)$$

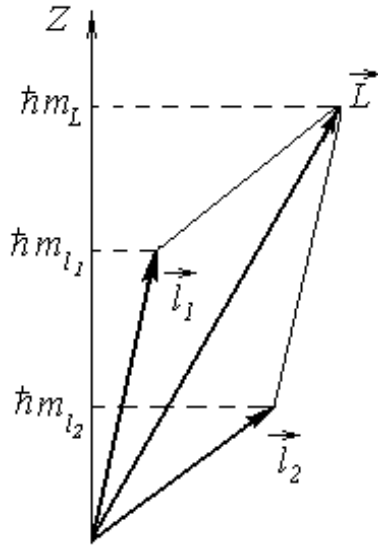


Рисунок 2.7.

В классической физике этот случай соответствует сложению параллельных векторов (рис. 2.8.а).

Минимальное значение суммарного вектора в классической физике получается при антипараллельной ориентации векторов. На векторной диаграмме (рис. 2.8.б) моментов минимальное значение получается при такой ориентации векторов \vec{l}_1 и \vec{l}_2 , когда проекции этих векторов на ось Z максимальны, но имеют различные знаки

$$L_{\min} = |l_1 - l_2|. \quad (2.163)$$

Согласно (2.159) и (2.161) получаем

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \quad (2.164)$$

В то время как в классической физике случай (2.161) соответствует сложению параллельных векторов, в квантовой механике ни один момент не может быть направлен по одной какой-либо оси, так как направления моментов «размазаны» из-за неопределенности проекции на оси X и Y при определенной проекции на ось Z . Из-за этой «размазанности» квадрат момента равен $\hbar^2 l(l+1)$, а не $\hbar^2 l^2$.

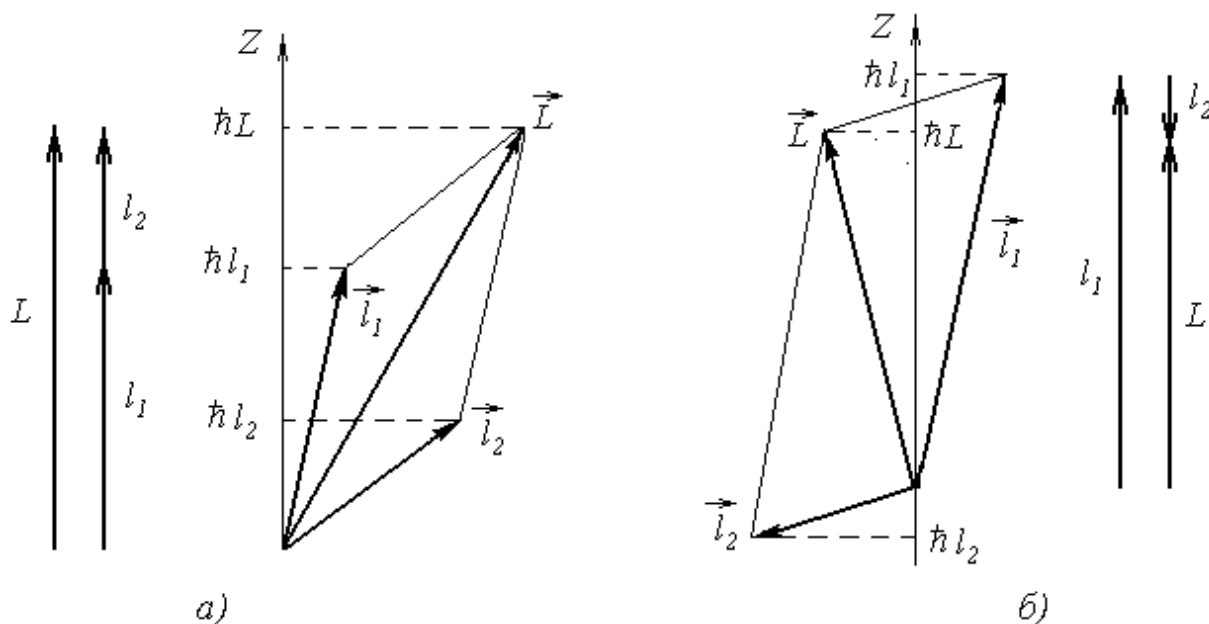


Рисунок 2.8

В результате, с учетом квантования значения полного момента \vec{L} , все моменты, образно говоря, при векторном сложении составляют друг с другом углы, причем не любые, а лишь вполне определенные. Выражение (2.164) определяет все возможные значения L , число которых, в свою очередь, определяется числом возможных значений m_{l_1} и m_{l_2} , равным $2l_1 + 1$ и $2l_2 + 1$, соответственно. Таким образом, число возможных состояний для системы двух независимых частиц равно $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$.

Правило (2.164) позволяет находить суммарный момент количества движения и одной частицы, если она участвует одновременно в двух видах «вращения».

Если система состоит не из двух, а из многих частиц, то квантовое число L , определяющее результирующий момент $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots$ находится путем последовательного применения правила (2.164).

2.5. Ширина спектральных линий

2.5.1. Естественная ширина уровней энергии и спектральных линий

Спектральные линии в дискретных спектрах поглощения и испускания не являются строго монохроматическими. Они представляют собой набор световых волн с различными интенсивностями в некотором узком диапазоне частот (длин волн). Диапазон частот, в пределах которого интенсивность спектральной линии (т.е. поверхностная плотность потока излучения)

убывает в два раза по сравнению с максимальным значением, называется *шириной спектральной линии*. Ширину спектральных линий, испускаемых неподвижными и удаленными друг от друга атомами называют *естественной шириной спектральной линии* (или *радиационной шириной*).

Рассмотрим процесс естественного уширения с классической точки зрения. Классической моделью возбужденного атома. Испускающего спонтанное излучение, является модель затухающего гармонического осциллятора. Затухание колебаний такого осциллятора происходит по показательному закону (см. 2.87) с коэффициентом затухания γ_0 (2.88). Отклонение колеблющегося заряда от положения равновесия определяется формулой

$$q = a \cos 2\pi\nu_0 t = a_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} \cos 2\pi\nu_0 t = q_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} \cdot e^{i\omega_0 t}, \quad (2.165)$$

где $q_0 = a_0/2$, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$.

Колебания электрона в результате затухания не будут чисто гармоническими; их можно представить как наложение бесчисленного множества гармонических колебаний. Обозначим среднюю амплитуду этих колебаний, отнесенную к единичному интервалу частот через $q(\omega)$. Тогда по теореме Фурье

$$q = \int_{-\infty}^{\infty} q(\omega) e^{i\omega t} d\omega,$$

где

$$q(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} q dt = \frac{q_0}{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} dt.$$

(2.166)

Интегрирование выражения (2.166) дает

$$q(\omega) = \frac{q_0}{2\pi} \cdot \frac{1}{\frac{\gamma_0}{2} - i(\omega_0 - \omega)}, \quad (2.167)$$

откуда

$$|q(\omega)|^2 = \frac{q_0^2}{4\pi^2} \frac{1}{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2} = |q(\omega_0)|^2 \frac{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 + (\omega_0 - \omega)^2}. \quad (2.168)$$

Здесь $q(\omega_0)$ – максимальная амплитуда, соответствующая частоте $\omega = \omega_0$.

Распределению квадратов амплитуд затухающего осциллятора соответствует распределение энергии излучения по частотам (длинам волн) в пределах испускаемой спектральной линии, называемое *контуром спектральной линии*.

$$W(\nu) = W(\nu_0) \frac{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2}{\left(\frac{\gamma_0}{2}\right)^2 + 4\pi^2(\nu_0 - \nu)^2}. \quad (2.169)$$

Графически функция вида (2.167) представлена на рис. 2.9.

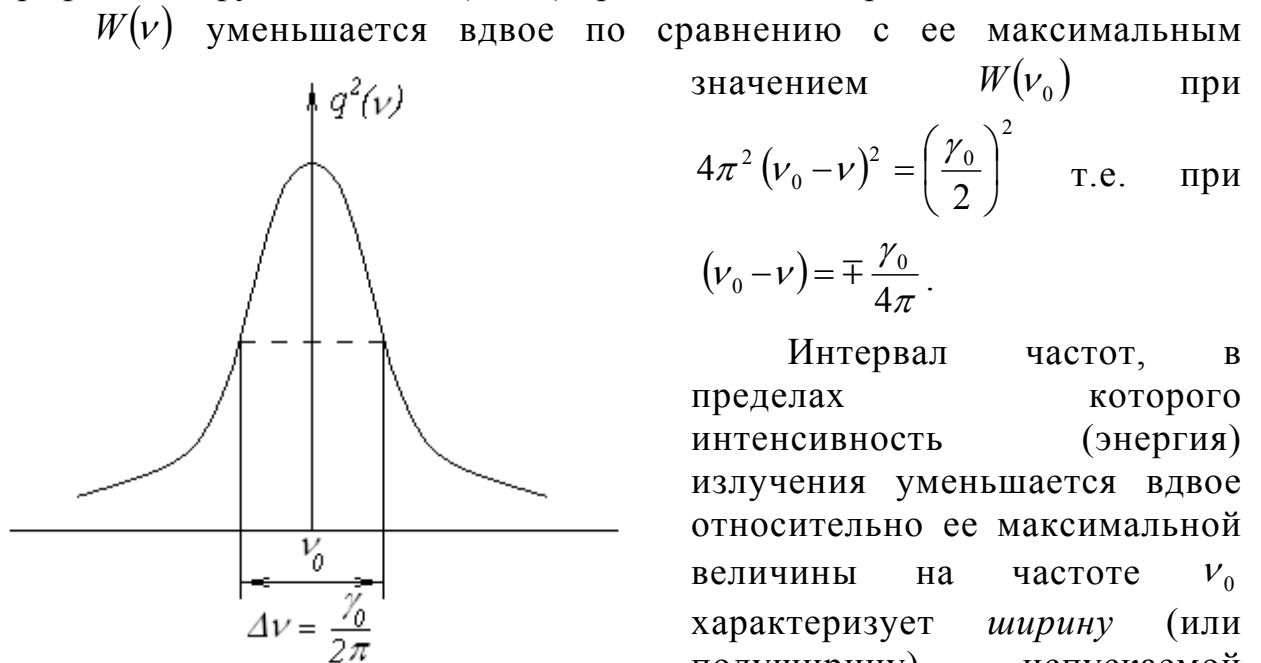


Рисунок 2.9. - Распределение интенсивности в линии

Интервал частот, в пределах которого интенсивность (энергия) излучения уменьшается вдвое относительно ее максимальной величины на частоте ν_0 характеризует *ширину* (или *полуширину*) испускаемой *спектральной линии* $\Delta\nu_0$.

$$\Delta\nu_0 = 2|\nu - \nu_0| = 2 \frac{\gamma_0}{4\pi} = \frac{\gamma_0}{2\pi}. \quad (2.170)$$

В квантовой теории $\gamma_0 = A_0$, т. е. равно вероятности спонтанного перехода с частотой ν при силе осциллятора $f = 1$, и, таким образом, ширина спектральной линии равна

$$\Delta \nu_0 = \frac{\gamma_0}{2\pi} = \frac{A_0}{2\pi}. \quad (2.171)$$

Подстановка значения $\gamma_0 = A_0$ согласно (2.91) дает

$$\Delta \nu_0 = \frac{4\pi e^2 \nu^2}{3mc^3}, \quad (2.172)$$

т. е. естественная ширина возрастает пропорционально квадрату частоты. При переходе от шкалы частот к шкале длин волн

$$\Delta \lambda = \Delta \left(\frac{c}{\nu} \right) = -\frac{c}{\nu^2} \Delta \nu,$$

получим значение

$$\Delta \lambda_0 = \frac{4\pi e^2}{3mc^2}, \quad (2.173)$$

которое не зависит от длины волны, т.е. согласно классической электродинамике, *естественная ширина всех спектральных линий, выраженная в длинах волн, не зависит от длины волны.*

Величина $\Delta \lambda_0$ очень мала: $\Delta \lambda_0 = 1,16 \cdot 10^{-12} \text{ см} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$, и для видимой части спектра лежит за пределами экспериментальных возможностей ее наблюдения методами традиционной спектроскопии.

Чтобы перейти от классических формул к соответствующим квантовым выражениям, надо заменить $\gamma_0 = A_0$ действительными вероятностям переходов A_{ik} . В простейшем случае при переходе с первого возбужденного уровня на нормальный

$$\Delta \nu_{21} = \frac{1}{2\pi} A_{21} = \frac{1}{2\pi} f_{21} A_0 = \frac{1}{2\pi} f_{21} \gamma_0 = \frac{1}{2\pi} \gamma_{21}. \quad (2.174)$$

В общем случае

$$\Delta \nu_{ik} = \frac{1}{2\pi} \gamma_{ik} = \frac{1}{2\pi} (\gamma_i + \gamma_k) = \frac{1}{2\pi} \left(\sum_j A_{ij} + \sum_i A_{ik} \right). \quad (2.175)$$

С точки зрения квантовой механики естественная ширина спектральных линий вызвана неопределенностью в энергии стационарных состояний атома. По соотношению неопределенностей энергия системы E в некотором состоянии известна лишь с точностью, определяемой соотношением

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar, \quad (2.176)$$

где Δt – время существования системы в этом состоянии.

Величина ΔE представляет ширину уровня, для которого время жизни $\tau = \Delta t$. Уровень будет бесконечно узким только в том случае, если продолжительность существования данной системы в соответствующем состоянии будет бесконечно большой; это будет иметь место для нормального уровня системы, для которого время жизни бесконечно. Напротив, ширина возбужденного уровня с малым временем жизни может быть значительной. Уширение энергетических уровней ведет к уширению спектральной линии, возникающей при переходе между ними. Ранее мы определили, что ширину уровней и ширину линий для покоящейся свободной системы называют естественной шириной.

Полагая $\Delta t = \tau_i$, получим для определенного уровня

$$\Delta E_i \sim \frac{\hbar}{\tau_i},$$

а в единицах частоты

$$\Delta \nu_i = \frac{\Delta E_i}{h} \sim \frac{1}{2\pi \tau_i}. \quad (2.177)$$

Для обычных времен жизни возбужденных состояний порядка 10^{-8} с получим

$$\Delta \nu_i = \frac{1}{2\pi \cdot 10^{-8}} \text{ с}^{-1} \sim 10^7 \text{ с}^{-1},$$

что дает при частоте $\nu = 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\lambda = 3000 \text{ \AA}$) отношение $\frac{\Delta\nu}{\nu} \sim 10^{-8}$, т.е. на один - два порядка меньше разрешающей способности оптических приборов. В общем случае с учетом ширин обоих уровней получаем

$$\Delta\nu_{ik} = \Delta\nu_i + \Delta\nu_k \sim \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_k} \right). \quad (2.178)$$

Поскольку полная вероятность спонтанного перехода A с данного уровня на все более глубокие уровни связана со временем жизни соотношением $A_i = 1/\tau_i$, то

$$\Delta\nu_{ik} = \Delta\nu_i + \Delta\nu_k \sim \frac{1}{2\pi} (A_i + A_k) = \frac{1}{2\pi} \left(\sum_j A_{ij} + \sum_i A_{ik} \right). \quad (2.179)$$

Существенно, что величина $\Delta\nu_{ik}$ не зависит от ν и связана только с вероятностями спонтанного испускания. Так как вероятности спонтанных переходов A_{ik} весьма различны для различных уровней и всецело определены свойствами этих уровней, естественная ширина спектральных линий с точки зрения квантовой электродинамики различна.

Рассмотрим пример трехуровневой системы E_1, E_2, E_3 , для которой вероятность перехода $E_2 \rightarrow E_1$ велика, а вероятность переходов $E_3 \rightarrow E_2$, $E_3 \rightarrow E_1$ мала. Схематически это представлено на рис. 2.10.

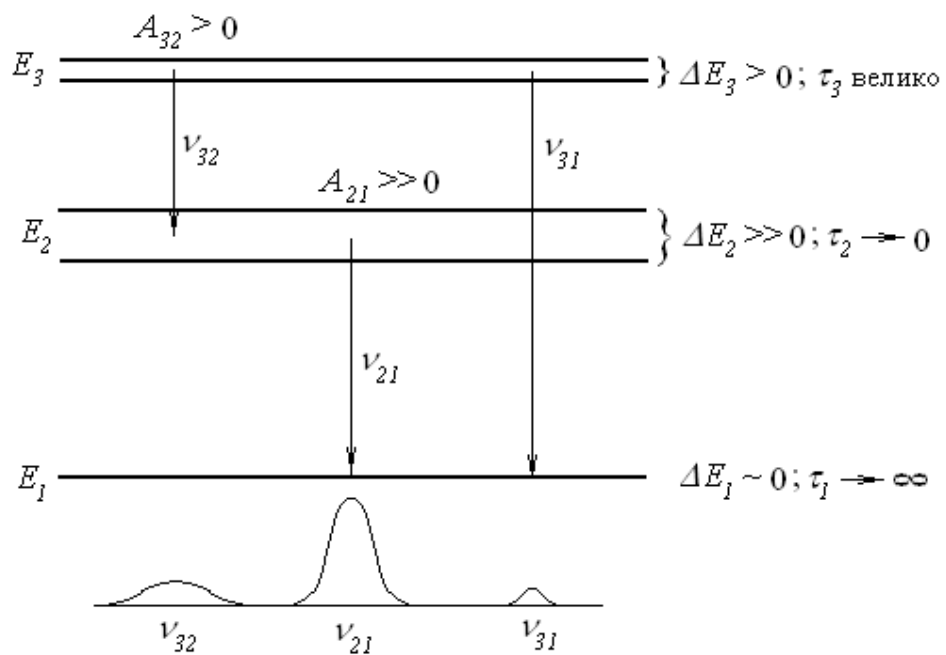


Рисунок 2.10 – Ширина спектральных линий для переходов между тремя уровнями различной ширины

При одинаковых населенностях уровней E_2 и E_3 и разрешенных переходах в спектрах должны наблюдаться такие линии: ν_{21} – широкая, очень интенсивная линия; ν_{31} – очень узкая и слабая линия; ν_{32} – очень широкая интенсивная линия.

2.5.2. Уширение спектральных линий, обусловленное тепловым движением и взаимодействием частиц

Наряду с естественным уширением спектральных линий, которое с классической точки зрения обусловлено затуханием элементарного осциллятора вследствие потерь энергии на излучение, существуют и другие причины уширения, например, тепловое движение и взаимодействие частиц, т.е. *факторы, зависящие от условий*, в которых находится рассматриваемый атом или молекула.

Тепловое движение приводит к уширению спектральных линий, связанному с *явлением Доплера*, вследствие которого наблюдается изменение частоты регистрируемого приемником излучения в зависимости от направления и скорости движения источника излучения.

Если частица движется со скоростью v , составляющей угол θ с направлением Z распространения излучения (рис. 2.11), то доплеровское изменение частоты определяется как

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v}{c} \cos \theta = \nu_0 \frac{v_z}{c}, \quad (2.180)$$

где ν_0 – частота излучения, испускаемого или поглощаемого неподвижной частицей.

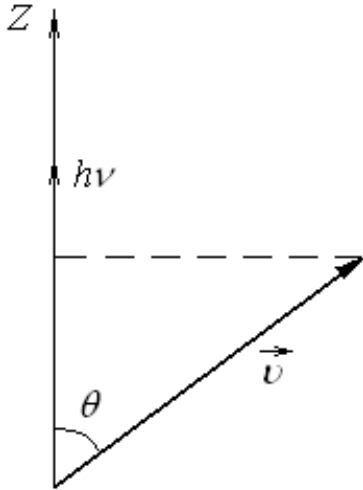


Рисунок 2.11.

Вследствие того, что частицы движутся в различных направлениях и с различными скоростями, для большого числа частиц возникает разброс частот излучения в некотором интервале, что приводит к уширению спектральной линии. Такое уширение, создаваемое за счет хаотического теплового движения излучателей, называется *доплеровским уширением*.

При наличии теплового равновесия распределение частиц по их скоростям определяется законом Максвелла, в силу которого вероятность того, что составляющая скорости v_z лежит в интервале между v_z и

$v_z + dv_z$, равна

$$dP = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot v_0} e^{-\left(\frac{v_z}{v_0}\right)^2} dv_z, \quad (2.181)$$

где $v_0 = \left(\frac{2kT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ – наиболее вероятная скорость, M – масса частицы, T – температура газа.

Из формулы (2.180) имеем

$$v_z = \frac{c}{\nu_0} (\nu - \nu_0), \quad (2.182)$$

откуда, дифференцируя, получаем

$$dv_z = \frac{c}{\nu_0} d\nu. \quad (2.183)$$

Подставляя найденные значения v_z и dv_z в (2.181), получим

$$dP = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot \nu_0} e^{-\frac{c^2}{\nu_0^2} \left(\frac{\nu - \nu_z}{\nu_0} \right)^2} \frac{c}{\nu_0} d\nu. \quad (2.184)$$

Интенсивность излучения $I(\nu)d\nu$, приходящаяся на интервал частот от ν до $\nu + d\nu$, пропорциональна числу частиц с такой составляющей скорости ν_z , что излучаемая ими частота ν приходится как раз на тот же интервал частот. Поскольку число этих частиц пропорционально вероятности dP , выражаемой формулой (2.184), то распределение интенсивности линии, расширенной в силу принципа Доплера, определится выражением

$$I(\nu) = I(\nu_0) e^{-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_z}{\nu_0} \right)^2}. \quad (2.185)$$

Ширину линии получим, найдя значения, при которых $I(\nu) = \frac{I_{\max}}{2} = \frac{I(\nu_0)}{2}$:

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_z}{\nu_0} \right)^2},$$

откуда

$$\Delta\nu_D = 2|\nu - \nu_0| = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{Mc^2}} = \frac{\nu_0}{c} \nu_0 2\sqrt{\ln 2} = 7,2 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \nu_0, \quad (2.186)$$

здесь μ – молекулярный (атомный) вес, $\mu = MN_A$, где N_A – число Авогадро. Переходя к шкале длин волн, получим

$$\Delta\lambda_D = 7,2 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{\mu}}.$$

Например, для линии неона ($\mu = 20$) при $\lambda = 5852 \text{ \AA}$ и $T = 300 \text{ K}$ доплеровская ширина равна примерно $1,66 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$, т.е. больше естественной ширины на два порядка.

Доплеровское уширение играет основную роль в случае достаточно разреженных газов, когда число столкновений мало и уширение вследствие взаимодействия между частицами является несущественным. Важно, что продольное доплеровское смещение частоты зависит от угла θ и обращается в нуль при перпендикулярном наблюдении (без учета поперечного

доплеровского эффекта). Поэтому в случае молекулярного пучка, при его наблюдении в направлении перпендикулярном к направлению полета частиц, доплеровское смещение отсутствует, и ширина линии уменьшается почти до естественной.

Большое влияние на уширение линий оказывает взаимодействие частиц. За исключением случая достаточно разреженного газа, именно этот тип уширения определяет значение ширины спектральных линий. Это взаимодействие проявляется в виде упругих и неупругих столкновений.

В случае *неупругих столкновений*, когда в результате частица переходит без излучения на другой уровень энергии, действие столкновений сводится к укорочению времени жизни τ возбужденного состояния (см. 2.59). Соответственно ширина уровня будет определяться не величиной

$$\gamma_i = A_i = \frac{1}{\tau_i}, \text{ а величиной } \gamma'_i = A_i + C_i = \frac{1}{\tau'_i},$$

а контур линии будет даваться формулой (2.169) с заменой γ_0 не на $\gamma = \gamma_i + \gamma_k$, а на $\gamma' = \gamma'_i + \gamma'_k$; линия уширяется в отношении γ'/γ .

В случае *упругих столкновений*, когда атом сохраняет после столкновения свою внутреннюю энергию, уровни энергии в результате взаимодействия частиц также уширяются. Теоретическая трактовка этого уширения представляет значительные трудности из-за сложности процессов взаимодействия, меняющегося во времени при столкновении, поэтому применяются приближенные методы решения задачи. Имеются две основные *теории уширения* спектральных линий – *ударная* теория и *статистическая* теория. Обе они взаимно дополняют друг друга и соответствуют двум предельным случаям взаимодействия при столкновениях – мгновенному (ударная теория) и квазистатическому – (статистическая теория).

Согласно ударной теории, из-за столкновения частиц, интерпретируемых как осцилляторы и колеблющихся с частотой ν_0 , скачкообразно меняются фазы их колебаний (рис. 2.12).

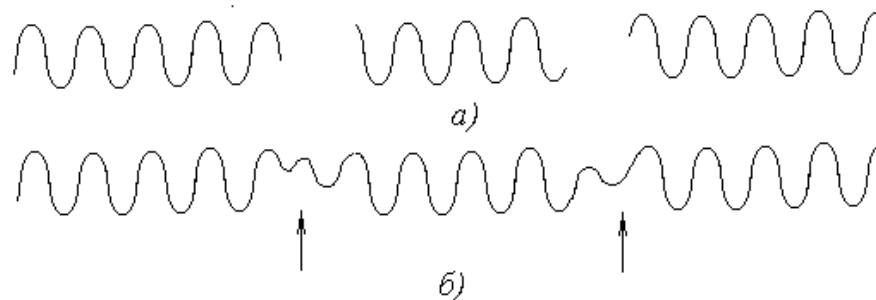


Рисунок 2.12 – Излучение: а) в виде отрезков синусоиды;
б) в виде синусоиды с изменением фазы

В результате возникает набор независимых колебаний с частотами ν'_0 , ν''_0 и т.д. в течение времени τ_0 между столкновениями (времени свободного пробега частиц), и излучение в течение этого времени происходит также независимым образом (получаются неинтерферирующие некогерентные цуги колебаний). Таким образом, время испускания τ_0 соответствует вместо строго определенной частоты ν_0 , получаемой при бесконечной длительности колебаний, некоторому набору частот $\Delta\nu \approx 1/2\pi\tau_0$, т.е. получается аналогия со случаем затухающего колебания, когда вместо одной частоты ν_0 , получаются частоты, лежащие в диапазоне $\Delta\nu = \gamma_{cm}/2\pi$, где γ_{cm} – постоянная затухания, а $\tau_0 \approx 1/\gamma_{cm}$ – время затухания в e раз. Таким образом, линия будет уширяться тем сильнее, чем меньше время τ_0 .

Преобразуем выражение для ширины спектральной линии, исходя из того, что на основании кинетической теории газов $\tau_0 = l_0/\bar{v}$, где $l_0 = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N_0\sigma^2}$ – длина свободного пробега частиц, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ – средняя арифметическая скорость движения частиц, R – газовая постоянная, T – температура газа, μ – молярный (атомный) вес, $\pi\sigma^2$ – эффективное сечение атома, N_0 – число атомов в единице объема. Для ширины спектральной линии получим

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{2\pi\tau_0} = 2\sigma^2 N_0 \sqrt{\frac{RT}{\pi\mu}}. \quad (2.187)$$

Концентрацию атомов N_0 можно выразить через давление газа P , и поэтому столкновительное уширение еще называют уширением давлением. Вследствие того, что время между столкновениями может быть очень малым, уширение может быть весьма значительным. Например, при времени между столкновениями $\tau = 10^{-11} \text{ с}$ получаем $1/2\pi\tau \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \approx 1 \text{ см}^{-1} \approx 0,1 \text{ \AA}$ (для видимой области спектра).

Условия применимости ударной теории – малая продолжительность столкновений при большой относительной скорости сталкивающихся частиц – практически всегда выполняется для столкновений тяжелых частиц с электронами.

Наоборот, при большой продолжительности столкновений между тяжелыми частицами, движущимися со сравнительно малыми скоростями, ударная теория может оказаться совершенно неприменимой, и следует рассматривать взаимодействие квазистатически, т.е. применять статистическую теорию. Идея ее состоит в следующем. Рассматриваемая

частица взаимодействует с окружающими ее частицами, которые распределены вокруг нее по какому-то статистическому закону. Вследствие этих взаимодействий будут изменяться частоты колебаний ν , с классической точки зрения, и положения уровней энергии E_i с квантовой точки зрения; в результате вместо строго определенных значений ν или E_i будут получаться значения, лежащие в некотором интервале $\Delta\nu$ или ΔE_i . Чем больше плотность вещества, тем ближе будут другие частицы к данной и тем большими будут $\Delta\nu$ и ΔE_i . При этом рассматривается взаимодействие неподвижных частиц и их движение учитывается лишь путем усреднения взаимодействия по различным возможным расположениям частиц.

Так как силы взаимодействия частиц являются в основном электрическими, то совокупность частиц, образующих газ, вызывает в каждой данной точке некоторое усредненное поле \bar{E} , по влиянию которого уровни расщепляются (эффект Штарка).

Поскольку поле \bar{E} различно в разных точках и, кроме того, может меняться во времени, спектральные линии не расщепляются на отдельные компоненты, а уширяются.

Ширина спектральной линии $\Delta\nu = C\bar{E}$, где C – постоянная, зависящая от плотности среды и сорта возмущающих частиц.

2.5.3. Контур спектральных линий при однородном и неоднородном уширении

В спектроскопии вводятся такие понятия как *однородное* и *неоднородное* уширение.

Механизм уширения называют однородным, если линия излучения каждой отдельной частицы и, следовательно, всей системы уширяется в одинаковой степени.

Распределение интенсивности излучения по частоте в пределах данной линии – *контур спектральной линии*, можно описать с помощью нормированной функции $\phi(\nu)$, которая называется *функцией распределения интенсивности* или *формфактором спектральной линии*, общим для поглощения и испускания, который определим как

$$\phi(\nu) = \frac{I(\nu)}{I(\nu_0)}, \quad (2.188)$$

причем функция $\phi(\nu)$ равна единице при $\nu = \nu_0$.

При однородном уширении спектральная зависимость $\varphi(\nu)$ характеризует как отдельно взятую микрочастицу, так и всю их совокупность, поскольку линии каждой микрочастицы и всей среды в целом уширяются одинаково. К однородному уширению относятся все виды уширения спектральной линии, обусловленные конечным временем жизни возбужденных состояний.

Таким образом, механизм естественного и столкновительного уширения имеет однородный характер. Функция $\varphi(\nu)$ при этом имеет вид

$$\varphi(\nu) = \frac{1}{\left(\frac{4\pi}{\gamma}\right)^2 (\nu - \nu_0)^2 + 1} . \quad (2.189)$$

Очевидно, $\varphi(\nu)$ убывает с увеличением $(\nu - \nu_0)$, описывая симметричный относительно $\nu = \nu_0$ контур спектральной линии, ширина которой $\Delta\nu = 2|\nu - \nu_0| = \gamma_{есм}/2\pi$ при естественном уширении и $\Delta\nu = \gamma_{столк}/2\pi$ при уширении давлением. Если выражать $(\nu - \nu_0)$ в единицах $\gamma/4\pi$ и обозначить $\frac{\nu - \nu_0}{\gamma/4\pi}$ через δ , то (2.189) запишется в виде

$$\varphi(\delta) = \frac{1}{1 + \delta^2} . \quad (2.190)$$

Профиль линий вида (2.189) и (2.190) называется лоренцевским контуром.

Неоднородным называется уширение спектральных линий в случае, если резонансные частоты ν_{0i} излучения отдельных частиц не совпадают и распределены в некотором частотном интервале, что приводит к уширению линии системы частиц в целом при значительно меньшем уширении линий отдельных частиц.

Неоднородное уширение присуще не каждой отдельно взятой частице, а проявляется как их коллективное свойство, обусловленное независимым поведением частиц, находящихся в неодинаковых условиях. Классическим примером неоднородного уширения является доплеровское уширение. При наличии теплового равновесия функция распределения имеет вид (гауссов контур линии)

$$\varphi_{дон}(\nu) = e^{-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\nu - \nu_z}{\nu_0}\right)^2} , \quad (2.191)$$

а ширина спектральной линии

$$\Delta\nu = 2|\nu - \nu_0| = 2 \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M} \ln 2} .$$

В заключение отметим, что контур линии, обусловленный эффектом Доплера (рис. 2.13), характеризуется гораздо более быстрым спадом интенсивности в обе стороны от значения ν_0 , чем контур линии, связанный с естественным уширением при том же значении $\Delta\nu$.

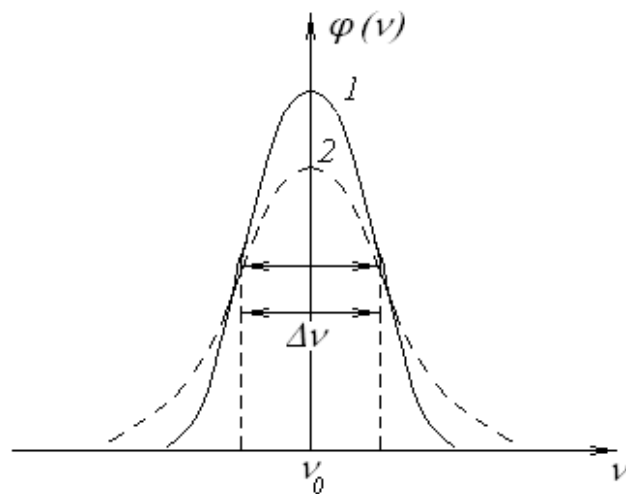


Рисунок 2.13 – Функция распределения интенсивности спектральной линии:
1 - неоднородное уширение; 2 - однородное уширение.

4. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

4.1 Виды движения в молекулах и типы молекулярных спектров

4.1.1. Порядок величины электронной, колебательной и вращательной энергии

Характерные особенности молекулярных спектров и их отличия от атомных определяются тем, что в молекулах *движение* является более сложным, чем в атомах.

Наряду с *движением электронов* существенную роль играют периодические изменения относительного расположения ядер – *колебательное* движение молекул – и периодическое изменение ориентации молекулы как целого в пространстве – *вращательное движение молекулы*.

Изменение энергии атома происходит единственным способом – изменением характера движения электрона, переходом электрона в другое квантовое состояние, т. е. в результате изменения электронной конфигурации (электронной энергии). Этот способ изменения энергии сохраняется и у молекулы. Однако, при заданной электронной конфигурации, образующей периферическую часть молекулы, ядра молекулы могут различным образом колебаться и вращаться относительно общего центра масс. С этими видами движения связаны запасы колебательной и вращательной энергии.

В первом приближении отдельные виды молекулярных движений – движение электронов, колебание и вращение молекулы – можно считать независимым друг от друга. Поэтому полную энергию молекулы можно представить в виде суммы энергий: электронного $E_{эл}$, колебательного $E_{кол}$ и вращательного $E_{вращ}$ движений.

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ} \quad (4.1)$$

Наиболее важным обстоятельством при разделении энергии на части является различный порядок величины электронной, колебательной и вращательной энергий. Электронная энергия молекулы, имеющая тот же порядок величины, что и в атоме, много больше колебательной энергии, а колебательная энергия, в свою очередь, много больше вращательной энергии:

$$E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вращ} \quad (4.2)$$

Основное соотношение порядков величин электронной, колебательной и вращательной энергий связано с общими свойствами соответствующих типов движений и, прежде всего, с различием масс ядер и массы электронов.

Приведем сравнительное рассмотрение порядков величин энергий на основе классических и полуклассических представлений. Начнем со сравнения колебательной энергии с электронной.

С классической точки зрения электронные спектры соответствуют собственным колебаниям упруго связанного электрона, частота которого равна

$$\nu_{эл} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{эл}}{m_e}}, \quad (4.3)$$

где $k_{эл}$ – силовая постоянная (постоянная упругой связи), m_e – масса электрона.

Колебательные спектры соответствуют колебательному движению ядер относительно друг друга с частотой, определяемой по порядку величины, аналогичной формулой

$$\nu_{кол} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{кол}}{M}}, \quad (4.4)$$

где M – величина порядка массы ядер (в частности для двухатомной молекулы приведенная масса $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$, где M_1 и M_2 – массы ядер),

$k_{кол}$ – силовая постоянная, характеризующая колебательное движение.

Так как движение электронов в молекуле и колебательное движение ядер происходит под действием электростатических (кулоновских) сил, то порядок величины постоянных $k_{кол}$ и $k_{эл}$ одинаков:

$$k_{эл} \approx k_{кол}$$

Отсюда вытекает, что порядок отношения $\nu_{кол}$ и $\nu_{эл}$, а следовательно, и отношения энергии $E_{эл} = h\nu_{эл}$, и энергии $E_{кол} = h\nu_{кол}$ будет равен

$$\frac{\nu_{кол}}{\nu_{эл}} = \frac{E_{кол}}{E_{эл}} = \sqrt{\frac{m_e}{M}} \approx 10^{-2} \quad (4.5)$$

Сравним теперь вращательную энергию с электронной. Электронная энергия по порядку величины равна кинетической энергии вращения электрона вокруг ядра

$$E_{эл} \approx T = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{(m_e v a)^2}{2m_e a^2} = \frac{|\vec{M}_{орб}|^2}{2m_e a^2}, \quad (4.6)$$

где $M_{орб}$ – момент количества движения электрона, а a – его расстояние от ядра. Вращательная энергия молекулы по порядку величины определяется формулой, аналогичной (4.6)

$$E_{вращ} \approx \frac{|\vec{M}_{вращ}|^2}{2M\rho^2} = \frac{|\vec{M}_{вращ}|^2}{2I}, \quad (4.7)$$

где $M_{вращ}$ – вращательный момент количества движения молекулы, M – величина порядка массы ядер, I – момент инерции, ρ – размеры молекулы, т. е. $a \approx \rho$.

Момент количества движения, согласно квантовой теории, определяется соотношением $M_{орб}^2 = \hbar l(l+1)$, $M_{вращ}^2 = \hbar j(j+1)$. При малых значениях квантовых чисел можно получить $M_{орб}^2 \approx M_{вращ}^2$ и из (4.6), (4.7) получим отношение

$$\frac{E_{вращ}}{E_{эл}} \approx \frac{m_e}{M} \approx 10^{-3}. \quad (4.8)$$

Различие в порядке величин электронной, колебательной и вращательной энергии приводят к тому, что электронные, колебательные и вращательные спектры отличаются по диапазонам длин волн и частот.

Энергия молекулы, так же как и энергия атома, квантуется. При этом с хорошей степенью приближения можно квантовать сперва электронную энергию, затем колебательную энергию при заданной электронной энергии и, наконец, вращательную энергию при заданной электронной и колебательной энергиях. При заданных значениях $E_{эл}$, $E_{кол}$ и $E_{вращ}$ полная энергия E молекулы имеет определенное значение, соответствующее определенному электронно-колебательно-вращательному состоянию, т. е. получается совокупность далеко расположенных электронных уровней (различные

значения $E_{эл}$), более близко расположенных колебательных уровней (различные значения $E_{кол}$) и еще более близко расположенных вращательных уровней (различные значения $E_{вращ}$). Соответствующая схема уровней представлена на рис. 4.1. Схема иллюстрирует общий характер расположения уровней без полного соблюдения действительных масштабов.

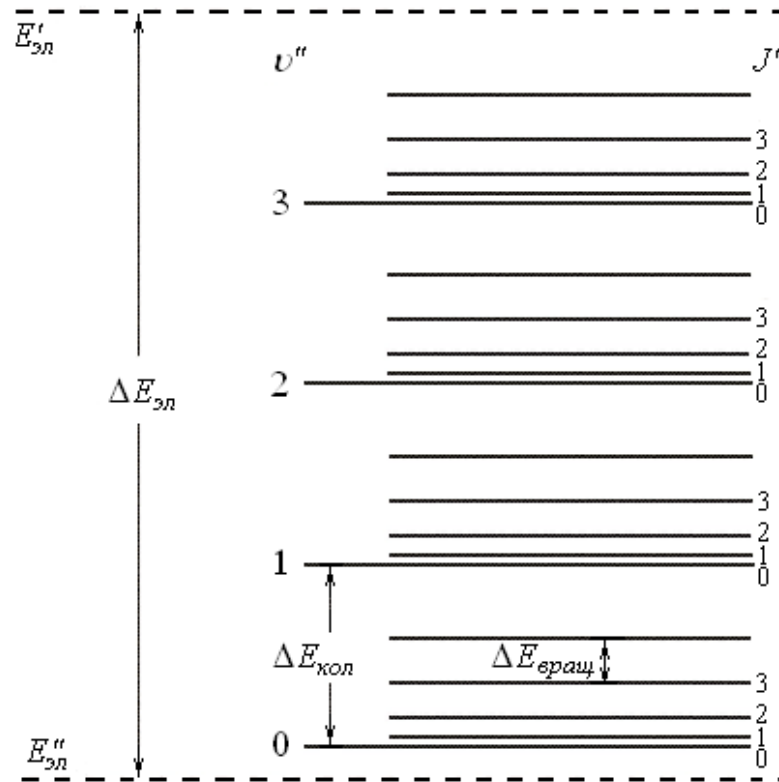


Рисунок 4.1 – Схема уровней двухатомной молекулы (ν' и ν'' - квантовые числа колебательных уровней, J' и J'' - квантовые числа вращательных уровней)

При переходе молекулы из одного состояния в другое могут изменяться все три части полной энергии – электронная, колебательная и вращательная. Для переходов с излучением можно записать

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{эл} - E''_{эл}) + (E'_{кол} - E''_{кол}) + (E'_{вращ} - E''_{вращ}). \quad (4.9)$$

Здесь, как это принято в молекулярной спектроскопии, величины, относящиеся к верхнему электронно-колебательно-вращательному уровню, обозначим одним штрихом, к нижнему – двумя штрихами.

Изменение электронной энергии обычно сопровождается одновременными изменениями колебательной и вращательной энергий. При этом получаются спектры, которые сокращенно называются электронными (а иногда электронно-колебательными). Спектр при наблюдении в прибор

средней разрешающей силы представляется состоящим из полос с наличием резкого края у каждой полосы, называемого *кантом* полосы (рис.4.2)

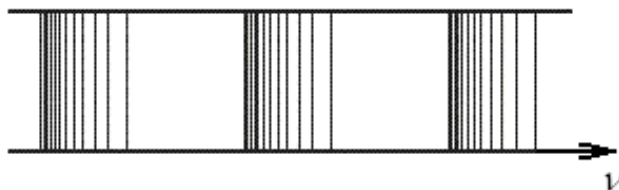


Рисунок 4.2 – Вид электронного спектра молекулы

Отдельные полосы в этих спектрах соответствуют различным $\Delta E_{\text{кол}}$ при заданном $\Delta E_{\text{эл}}$. При применении приборов высокой разрешающей силы обнаруживается, что полосы состоят из большого числа тесно расположенных линий, которые соответствуют различным $\Delta E_{\text{вращ}}$ при заданных $\Delta E_{\text{эл}}$ и $\Delta E_{\text{кол}}$. Подобные спектры расположены в видимой и УФ областях.

Если $\Delta E_{\text{эл}} = 0$, т.е. электронное состояние не изменяется, то при изменении колебательной энергии возникают спектры, лежащие в близкой инфракрасной (ИК) области. Изменение колебательной энергии в этом случае обычно сопровождается изменением вращательной энергии

$$h \nu = E' - E'' = (E'_{\text{кол}} - E''_{\text{кол}}) + (E'_{\text{вращ}} - E''_{\text{вращ}}) \quad (4.10)$$

Получаются спектры, состоящие из отдельных полос ($\Delta E_{\text{кол}} = 0$ задано), распадающихся на отдельные линии (соответствующие различным $\Delta E_{\text{вращ}}$ при заданном $\Delta E_{\text{кол}}$), которые называют колебательно-вращательными или сокращенно колебательными спектрами (которые изучаются методами инфракрасной спектроскопии).

Если $\Delta E_{\text{эл}} = 0$ и $\Delta E_{\text{кол}} = 0$ и изменяется только вращательная энергия, то возникают чисто вращательные спектры, лежащие в далекой инфракрасной и микроволновой областях. Эти спектры состоят из отдельных линий, соответствующих различным возможным значениям $\Delta E_{\text{вращ}}$.

Так как число различных колебательных переходов, сопровождающих электронный переход (различные $\Delta E_{\text{кол}}$ при заданном $E_{\text{эл}}$), и число различных вращательных переходов, сопровождающих колебательный переход (различные $\Delta E_{\text{вращ}}$ при заданном $E_{\text{кол}}$), может быть очень большим, структура наблюдаемых молекулярных спектров весьма сложна.

4.1.2. Зависимость электронной энергии молекулы от расстояния между ядрами. Двухатомные молекулы

Поскольку молекула представляет собой чрезвычайно сложную многочастичную систему, то в теории широко используют *приближенные методы* описания, основанные на том факте, что атомные ядра превосходят по массе на много порядков массу электронов. Поэтому движения всех частиц в молекуле можно разбить на две категории: медленное движение ядер и быстрое движение электронов.

В силу медленности движения ядер по сравнению с движением электронов физически разумным приближением является рассмотрение движения электронов в молекуле при заданном расположении ядер, считая их неподвижными. Соответственно имеет смысл говорить об энергии молекул в каждый данный момент при определенном расположении ядер в этот момент – об электронной энергии молекулы как функции координат ядер.

Название *электронная энергия* указывает на то, что учитывается только движение электронов – кинетическая энергия быстро движущихся электронов, энергия взаимодействия электронов между собой и с неподвижными ядрами, а также друг с другом и при этом не учитывается кинетическая энергия ядер.

Ограничимся здесь и в дальнейшем рассмотрением двухатомной молекулы. Электронная энергия при неподвижных ядрах не зависит от положения в пространстве заданной конфигурации ядер как целого, т.е. от ее поворота (от вращения) или перемещения в некотором направлении (поступательного движения молекулы) и является функцией только относительных координат ядер ρ . Для двухатомной молекулы имеется только одна такая координата – расстояние ρ между двумя ядрами. Рассмотрим качественно электронную энергию молекулы $\varepsilon_{эл}$ как функцию ρ . При $\rho \rightarrow \infty$ получаем два изолированных атома, сумма электронных энергий которых дает $\varepsilon_{эл}(\infty)$

$$\varepsilon_{эл}^{(1)} + \varepsilon_2^{(2)} = \varepsilon(\infty) \quad (4.11)$$

При сближении атомов, между ними будут действовать силы:

- отталкивания атомов между положительно заряженными ядрами обоих атомов и отрицательными «электронными» оболочками ядер;
- притяжения между ядром одного атома и электронной оболочкой другого.

Пока атомы далеко друг от друга, преобладают силы притяжения. По мере сближения атомов будут возрастать и силы отталкивания. Таким образом, по отношению к движению ядер энергия $\varepsilon_{эл}(\rho)$, зависящая от

расстояния между ядрами и имеющая определенное значение при каждом значении ρ , играет роль потенциальной энергии для ядер.

При стремлении ρ к нулю, учитывая что атомы молекулы не могут подходить сколь угодно близко друг к другу, вследствие отталкивания между ядрами, $\varepsilon_{эл}$ будет стремиться к бесконечности (энергия отталкивания ядер равна, $\frac{Z_1e \cdot Z_2e}{\rho}$ где Z_1e и Z_2e – заряды ядер). Устойчивая молекула будет существовать лишь в том случае, если имеется такое значение ρ ($0 < \rho < \infty$), при котором $\varepsilon_{эл}(\rho)$ имеет минимум (рис.4.3, кривая I). Если минимум отсутствует (кривая II рис.4.3), то это означает, что при сближении атомов не образуется устойчивой молекулы. Первый случай соответствует притяжению атомов при их сближении, второй – отталкиванию. Расстояние ρ_e между двумя ядрами, при котором (в случае I) электронная энергия $\varepsilon_{эл}$ имеет минимум, представляет *равновесное расстояние*. При межъядерном расстоянии ρ_e силы притяжения и отталкивания будут уравновешены, а энергия полной системы будет иметь минимум. При дальнейшем сближении атомов будут резко возрастать силы отталкивания, потенциальная энергия также будет резко возрастать и образуется устойчивая молекула. При этом силы притяжения не дают атомам удалиться друг от друга, т.е. препятствуют развалу молекулы, а силы отталкивания не дают им сблизиться.

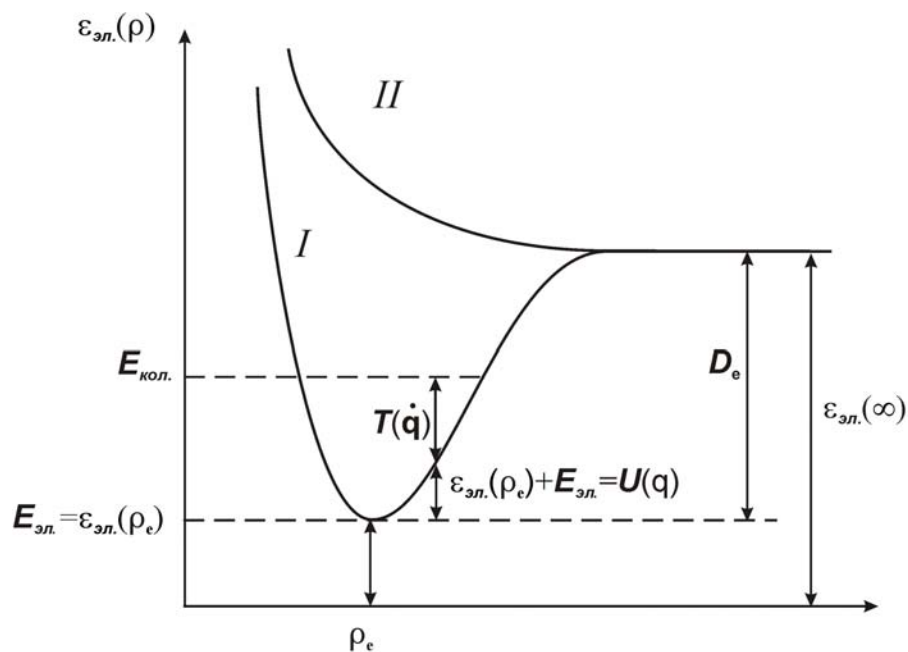


Рисунок 4.3 – Кривая потенциальной энергии

Различают два *вида связи* между молекулами. Как показывают исследования, силы, удерживающие атомы в молекуле, вызваны

взаимодействием внешних электронов. Электроны внутренних оболочек при объединении атомов в молекулу остаются в своих прежних состояниях. Один из видов связи реализуется в том случае, когда электронная оболочка частично или полностью переходит от одного атома к другому; при этом электроны атомов перераспределяются так, что возле ядра одного из них образуется избыток электронов, а около другого – их недостаток. В этом случае молекула как бы состоит из двух ионов противоположного знака, связь между которыми обеспечивается электростатическими силами притяжения. Связь такого типа называется гетерополярной (или ионной). Примером молекул с гетерополярной связью являются молекулы NaCl, HCl, HF и т.д. 2-хатомные молекулы, образованные двумя типами атомов называются *гетероядерными молекулами*.

Второй тип связи характерен тем, что атомы при объединении в молекулу остаются строго нейтральными, а объединяющие их электроны движутся около своих орбит. Такую связь называют *гомеополярной* (или *ковалентной*). Химическая связь атомов в молекуле обеспечивается парами электронов внешних оболочек атомов. Примером молекул с гомеополярной связью служат молекулы с одинаковыми ядрами (*гомоядерные* молекулы H₂, N₂, O₂ и т.д.) и с различными ядрами (*гетероядерные*, например CN).

Энергию, которую нужно затратить на разрыв связи между атомами, называют *энергией диссоциации молекулы* D_e . Она равна

$$D_e = \varepsilon_{эл}(\infty) - \varepsilon(\rho_e) \quad (4.12)$$

Индекс e указывает, что величины ρ_e и D_e относятся к равновесной конфигурации молекулы.

Не располагая явной зависимостью энергии $\varepsilon_{эл}(\rho)$, зависящей от расстояния ρ между ядрами и играющей роль потенциальной энергии по отношению к движению ядер, можно качественно установить возможный вид функции $\varepsilon_{эл}(\rho)$.

Рассмотрим зависимость $\varepsilon_{эл}(\rho)$ при малых отклонениях ρ от его равновесного значения ρ_e . Если отклонения ядер $q = \rho_e - \rho$ от равновесного положения невелики $|q| \ll \rho_e$, функцию $\varepsilon_{эл}(\rho)$ можно разложить в степенной ряд по $\rho_e - \rho = q$ вблизи точки $\rho = \rho_e$:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{эл}(\rho) = \varepsilon_{эл}(\rho_e) + \left(\frac{d\varepsilon_{эл}}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_e} \cdot (\rho - \rho_e) + \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon_{эл}}{d\rho^2} \right)_{\rho=\rho_e} \cdot (\rho - \rho_e)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3\varepsilon_{эл}}{d\rho^3} \right)_{\rho=\rho_e} \cdot (\rho - \rho_e)^3.\end{aligned}\quad (4.13)$$

При $\rho = \rho_e$ в силу условия равновесия (функция $\varepsilon_{эл}(\rho)$ имеет минимум) первая производная обращается в нуль. Для малых по абсолютной величине отклонений $\rho_e - \rho$ можно в разложении пренебречь всеми членами, начиная с кубического

$$\varepsilon_{эл}(\rho) = \varepsilon_{эл}(\rho_e) + \left(\frac{1}{2} \right) k (\rho - \rho_e)^2, \quad (4.14)$$

где $k = \left(\frac{d^2\varepsilon_{эл}}{d\rho^2} \right)_{\rho=\rho_e}$ представляет собой коэффициент упругости k молекулы, отвечающий данной электронной конфигурации.

Таким образом, электронная энергия вблизи минимума является квадратичной функцией от $q = \rho_e - \rho$.

Запишем выражение (4.14) в виде

$$\varepsilon_{эл}(\rho) - \varepsilon_{эл}(\rho_e) = \frac{1}{2} k q^2 = U(q). \quad (4.15)$$

Это выражение и играет роль потенциальной энергии $U(q)$ для движения ядер.

Кинетическая энергия относительного движения ядер, связанная с изменением расстояния между ними, равна

$$T(\dot{q}) = \frac{1}{2} M \left(\frac{d\rho}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \dot{q}^2, \quad (4.16)$$

где $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ - приведенная масса молекулы (M_1 и M_2 - массы ядер),

$\frac{d\rho}{dt} = \frac{dq}{dt} = \dot{q}$ скорость движения ядер вдоль линии, их соединяющей.

Формулы (4.15) и (4.16) представляют обычные выражения для кинетической энергии и потенциальной энергии гармонического осциллятора с частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (4.17)$$

Соответственно колебательная координата $q = \rho_e - \rho$ изменяется по закону

$$q = q_0 \cos 2\pi(\nu t + \alpha),$$

где q_0 – амплитуда малых колебаний, а α – начальная фаза.

Кривую

$$U(q) = U(\rho - \rho_e) = \varepsilon_{эл}(\rho) - \varepsilon_{эл}(\rho_e) \quad (4.18)$$

зависимости электронной энергии двухатомной молекулы от расстояния ρ между ядрами принято называть *кривой потенциальной энергии*.

Однако следует отметить, что $\varepsilon_{эл}(\rho)$ можно рассматривать как потенциальную энергию лишь по отношению к движению ядер. В действительности $\varepsilon_{эл}(\rho)$ представляет полную электронную энергию молекул при неподвижных ядрах. Она включает в себя как кинетическую, так и потенциальную энергию электронов, а также потенциальную энергию взаимодействия ядер друг с другом.

Для равновесного расстояния ρ_e между ядрами $q = 0$ и колебания отсутствуют и энергия молекулы определяется электронной энергией

$$\varepsilon_{эл}(\rho_e) = E_{эл} \quad (4.19)$$

– получается электронный уровень энергии. К этой энергии добавляется колебательная энергия $E_{кол}$, соответствующая определенному колебательному уровню, лежащему выше, чем $E_{эл}$ и получающемуся при квантовании полной колебательной энергии, равной сумме кинетической энергии $T(\dot{q})$ движения ядер (вдоль оси молекулы) и «потенциальной» энергии $\varepsilon_{эл}(\rho) - \varepsilon_{эл}(\rho_e) = U(\rho - \rho_e) = U(q)$.

При заданном расстоянии ρ между ядрами полная колебательная энергия $E_{\text{кол}}$ складывается, таким образом, из потенциальной энергии $U(q) = U(\rho - \rho_e) = \varepsilon_{\text{эл}}(\rho) - E_{\text{кол}}$ и кинетической $T(\dot{q}) = E_{\text{кол}} - U(q)$.

4.2. Вращение молекул и вращательные спектры линейных молекул

Простейшей моделью вращающейся двухатомной молекулы является так называемая *гантельная модель* – система, состоящая из двух точечных масс M_1 и M_2 соединенных жестким стержнем (связью) ρ (Рис. 4.4).

В классической механике *энергия вращения* (ротации) такого жесткого ротора определяется соотношением:

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (4.20)$$

где I – момент инерции относительно оси вращения, перпендикулярной линии $M_1 - M_2$ и ω – угловая скорость.

Момент инерции гантели относительно центра масс равен

$$I = M_1 \rho_1^2 + M_2 \rho_2^2 = M \rho^2, \quad (4.21)$$

где ρ_1 и ρ_2 – расстояние двух масс от центра масс C и

$$\rho_1 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \rho; \quad \rho_2 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \rho,$$

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \text{ – приведенная масса.}$$

Момент количества движения системы равен

$$M_p = I \omega \quad (4.22)$$

Вводя эти величины в уравнение энергии, получим

$$E_r = M_p^2 / 2I \quad (4.23)$$

Зависимость (4.23) между энергией и квадратом механического момента сохраняется и в квантовой теории.

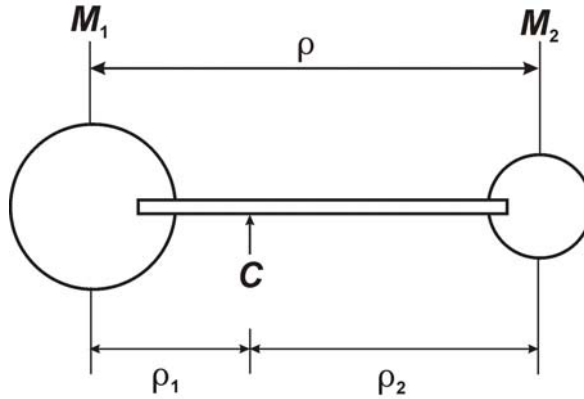


Рисунок 4.4 – Жесткая двухатомная молекула

В квантовой механике возможны только определенные дискретные уровни энергии, которые соответствуют решению уравнения Шредингера для жесткого ротатора. Квантование квадрата вращательного момента количества движения определяется общей формулой

$$|\vec{M}_p|^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad (4.24)$$

где квантовое число J , в данном случае вращательное квантовое число, принимающее целые значения

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad (4.25)$$

Подставляя эту величину в классическое выражение (4.23) получаем для квантованной энергии вращения выражение

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (4.26)$$

где

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [\text{эрг}] = \frac{h}{8\pi^2 I} c^{-1} = \frac{h}{8\pi^2 I c} [\text{см}^{-1}] \quad (4.27)$$

– вращательная постоянная, являющаяся, не считая постоянного множителя, величиной обратной моменту инерции.

Формула (4.26) определяет совокупность вращательных уровней энергии (рис.4.5)

$J = 0$	1	2	3	4	...
$E = 0$	$2B$	$6B$	$12B$	$20B$...

Для рассмотрения спектров важны не сами энергии уровней, а их разности. Расстояния между последовательными уровнями энергии возрастает пропорционально квантовому числу J :

$$E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1) \quad (4.28)$$

Как следует из квантовой механики для вращательного квантового числа правило отбора записывается следующим образом

$$\Delta J = \mp 1. \quad (4.29)$$

Вращательный спектр состоит из ряда равноотстоящих линий при $2B, 4B, 6B \dots (см^{-1})$, расположенных в очень далекой инфракрасной области (рис.4.6).

Вращательный спектр будет наблюдаться лишь для асимметричных (гетероядерных) молекул, поскольку для гомоядерных молекулы дипольный момент не изменяется (центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадают) при вращении и, следовательно, нет взаимодействия с излучением. Поэтому у молекул типа HCl и CO вращательный спектр будет наблюдаться, а у молекул типа N₂ и O₂ нет.

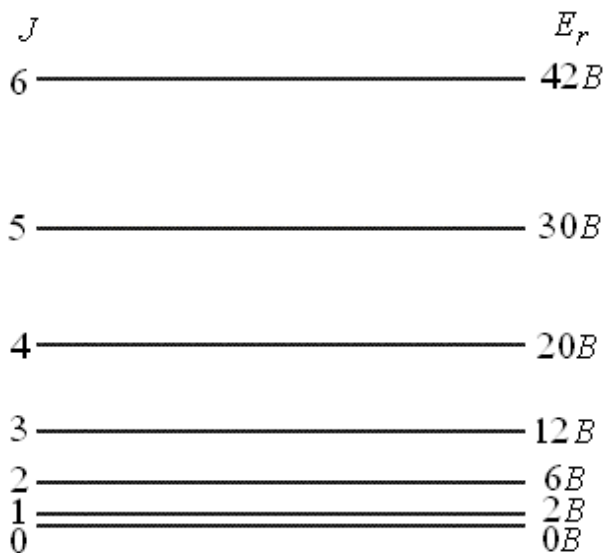


Рисунок 4.5 - Разрешенные уровни вращательной энергии жесткой двухатомной молекулы

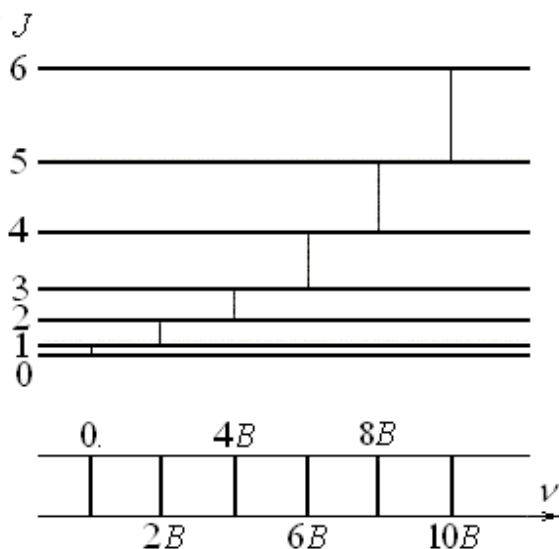


Рисунок 4.6 - Разрешенные переходы между уровнями вращательной энергии жесткой двухатомной молекулы и соответствующий им спектр

Если молекула не совершенно жесткая, то необходимо учитывать центробежную силу, несколько увеличивающую межъядерное расстояние при вращении молекулы. Тогда выражение (4.26) для энергии вращения принимает вид.

$$E_r = BJ(J+1) + DJ^2(J+1)^2 + \dots, \quad (4.30)$$

где D – постоянная центробежного растяжения, малый поправочный коэффициент, аппроксимируемый выражением

$$D = \frac{4B^2}{\nu'}, \quad (4.31)$$

где ν' – частота колебаний в см^{-1} .

Вращательные спектры позволяют с большой точностью определять межатомные расстояния в простых молекулах. Измерив частотное расстояние между линиями можно определить константу B и найти момент инерции молекулы. Затем, зная массы ядер, можно вычислить равновесное расстояние ρ_e между ними в двухатомной молекуле.

4.3. Колебания двухатомных молекул

4.3.1. Гармонические колебания молекул

Как было показано ранее электронная энергия двухатомной молекулы, рассматриваемая как функция расстояния между ядрами ρ и играющая роль потенциальной энергии для движения ядер, при расстояниях ρ , близких к равновесному ρ_e , имеет вид:

$$\varepsilon_{эл}(\rho) - \varepsilon_{эл}(\rho_e) = U(q) = \frac{1}{2}kq^2, \quad (4.32)$$

где $q = \rho - \rho_e$ – колебательная координата, а k – силовая постоянная, характеризующая квазиупругие силы, возникающие в молекуле при отклонении ядер от их равновесных положений.

Кривая потенциальной энергии $U(q)$ представляет параболу (рис.4.7), крутизна ветвей которой будет тем больше, чем больше силовая постоянная k . Кинетическая энергия колебаний молекулы имеет вид

$$T = \frac{1}{2} M \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 = T(\dot{q}), \quad (4.33)$$

где M – приведенная масса молекулы. Таким образом, в первом приближении колебания двухатомной молекулы могут быть представлены с помощью модели *гармонического осциллятора*.

Гармонический осциллятор является механической системой, состоящей из точечной массы, которая находится под действием возвращающей силы, пропорциональной смещению q точечной массы от положения равновесия. Движение двух ядер молекулы может быть сведено к движению одной частицы массы M , если изменение межъядерного расстояния $\rho - \rho_e$ от положения равновесия ρ_e приравнять к смещению q осциллятора от положения равновесия. Решение классической механической задачи о гармоническом осцилляторе представляет гармоническое колебание

$$q = q_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.34)$$

с амплитудой q_0 , начальной фазой φ и круговой частотой

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{k}{M}}, \quad (4.35)$$

где ν – обычная частота, а $T = \frac{1}{\nu}$ – период. Потенциальную энергию можно представить в виде:

$$U = \frac{1}{2} k q^2 = \frac{1}{2} k q_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi). \quad (4.36)$$

Для кинетической энергии получим, подставляя значение скорости

$$\dot{q} = \frac{dq}{dt} = q_0 \omega \cos(\omega t + \varphi)$$

в (4.23) и учитывая выражение (4.35), соотношение

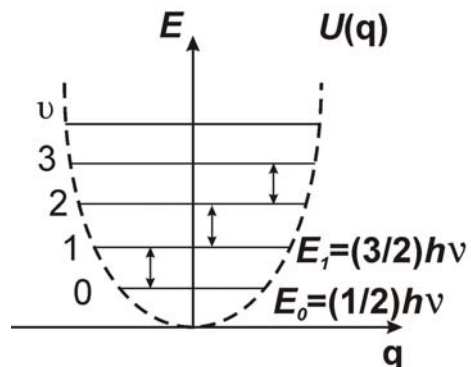
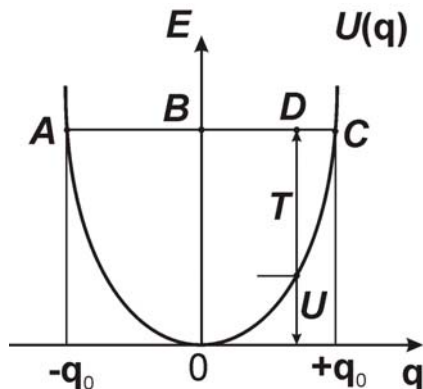
$$T = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 = \frac{1}{2} M q_0^2 \omega^2 \cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} k q_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) \quad (4.37)$$

Полная энергия E , равная сумме кинетической и потенциальной энергии остается при колебании постоянной

$$E = T + U = \frac{1}{2} k q_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} k q_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} k q_0^2. \quad (4.38)$$

При $q = q_0$ и $q = -q_0$ полная энергия E равна потенциальной, а скорость $\dot{q} = q_0 \omega \cos(\omega t + \varphi)$ и кинетическая энергия обращаются в нуль, [$q = q_0 \sin(\omega t + \varphi) = q_0$, $\sin(\omega t + \varphi) = \pm 1$, $\cos(\omega t + \varphi) = 0$]; мы получаем, так называемые, *поворотные точки* (или *точки возврата*) *классического движения* (точки A и C рис.(4.7,а), ограничивающие область в которой оно происходит.

При $q = 0$, т.е. при прохождении через положение равновесия, абсолютная величина скорости максимальна [$\sin(\omega t + \varphi) = 0$, $\cos(\omega t + \varphi) = \mp 1$, $\dot{q} = \mp q_0 \omega$], полная энергия равна кинетической, а потенциальная обращается в нуль (точка B). На рис.(4.7,а) изображающая точка D колеблется вдоль отрезка AC с частотой $\nu = \frac{1}{T}$, причем ордината точки D в каждый момент времени представляет сумму отрезков, равных по величине потенциальной и кинетической энергиям в этот момент времени.



а)

б)

Рисунок 4.7 – Гармонические колебания двухатомной молекулы:
а) кривая потенциальной энергии, б) уровни энергии

При решении задачи о гармоническом осцилляторе в квантовой механике получается следующее выражение для уровней энергии квантового гармонического осциллятора.

$$E_{\nu} = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right), \quad (4.39)$$

где ν – классическая частота колебаний, определяемая формулой (4.35)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}, \quad (4.40)$$

а ν – колебательное квантовое число, принимающее целые значения

$$\nu = 0, 1, 2, \dots \quad (4.41)$$

Формула (4.40) дает равноотстоящие невырожденные уровни энергии (рис.4.7,б), причем разность энергий последовательных уровней равна

$$E_{\nu+1} - E_{\nu} = h\nu.$$

А частота перехода между этими уровнями

$$\nu = \frac{E_{\nu+1} - E_{\nu}}{h}$$

в точности равна классической частоте колебаний. Таким образом, имеется очень важное соответствие между результатами классической и квантовой теорий: для гармонического осциллятора частота квантового перехода между соседними колебательными уровнями совпадает с классической частотой колебаний.

Однако, в отличие от классической теории минимальная энергия гармонического колебания равна не нулю, а

$$E_0 = \frac{h\nu}{2}, \quad (4.42)$$

т.е. молекула в основном колебательном состоянии $\nu = 0$ обладает определенной нулевой энергией.

4.3.2. Квантомеханическая характеристика гармонического осциллятора

Наличие нулевой энергии является отражением основного различия между квантовомеханическим и классическим описаниями молекулярных колебаний.

Согласно классической механике, молекула вполне может перестать колебаться вообще, в то время как согласно квантовой механике какие-то колебания всегда должны иметь место. Существование нулевых колебаний убедительно подтверждено экспериментами.

Для колебательных переходов между уровнями энергии гармонического осциллятора имеет место правило отбора

$$\Delta \nu = \pm 1, \quad (4.43)$$

т.е. возможны лишь переходы между соседними уровнями, частоты которых определяются формулой (4.40) и равны классической частоте гармонических колебаний. Классическому колебанию гармонического осциллятора с частотой ν соответствует совокупность квантовых переходов той же частоты ν между соседними равноотстоящими уровнями бесконечной последовательности (4.39). К правилу отбора нужно добавить условие, что изменения колебательной энергии только тогда будут порождать наблюдаемый спектр, если при колебании изменяется дипольный момент молекулы. Следовательно, колебательные спектры могут наблюдаться только для гетероядерных молекул, так как гомоядерные не имеют дипольного момента.

Из решения уравнения Шредингера для гармонического осциллятора с его потенциальной энергией

$$U(q) = \frac{1}{2} k q^2$$

получаем как собственные значения колебательной энергии E_ν , так и колебательные собственные волновые функции ψ_ν .

На рис.(4.8,а) пунктирными линиями приведены функции ψ_v для $v = 0, 2$ и 4 . Сплошными кривыми показаны кривые распределения плотности вероятности

$$\psi_v \psi_v^* = |\psi_v|^2 \quad (4.44)$$

Максимумы на кривых для колебательных состояний отвечают наиболее вероятным значениям между ядрами.

Амплитуда соответствующего классического колебательного движения получается из пересечения кривой потенциальной энергии (пунктирная кривая рис.(4.8,б)) с соответствующим уровнем энергии, так как с классической точки зрения, точками возврата (*поворотные точки*) являются те положения, при которых вся полная энергия превращается в потенциальную энергию. Эти классические поворотные точки указаны на рис.(4.8,а,б) вертикальными черточками на оси абсцисс. Из рис.(4.8) можно видеть, что согласно квантовой механике, распределение плотности вероятности существенно отличается от нуля как раз в классической области колебаний, однако плотность вероятности не равна нулю и за пределами этой области, а уменьшается экспоненциально. С точки зрения классической теории, осциллятор большую часть времени остается в поворотных точках, поскольку именно здесь его движение является самым медленным. Согласно квантовой механике при $v \neq 0$ на кривой распределения вероятности вблизи каждой классической поворотной точки существует широкий максимум, лежащий несколько ближе к середине. Кроме этого, согласно квантовой механике для $v > 1$ между двумя внешними максимумами лежат другие максимумы для которых не существует классической аналогии. Особенно важное значение имеет кривая распределения плотности вероятности для самого низкого колебательного состояния. Здесь в наибольшей степени проявляется различие между классическим движением и плотностью вероятности, получающейся согласно квантовой механике, вместо двух поворотных точек здесь имеется только один максимум в середине. Таким образом, квантовая механика утверждает, что вероятность нахождения осциллятора, совершающего колебательное движение, в состоянии $v = 0$ является наибольшей при равновесном межъядерном расстоянии, а вероятность обнаружения его в крайних (поворотных) точках его колебательного движения мала. (Напомним, что колебания двухатомных молекул на основе модели простого гармонического осциллятора в данном случае предполагает, что один из атомов молекулы закреплен при $\rho = 0$, а второй совершает колебания под действием упругой силы в пределах, ограниченных кривой потенциальной энергии).

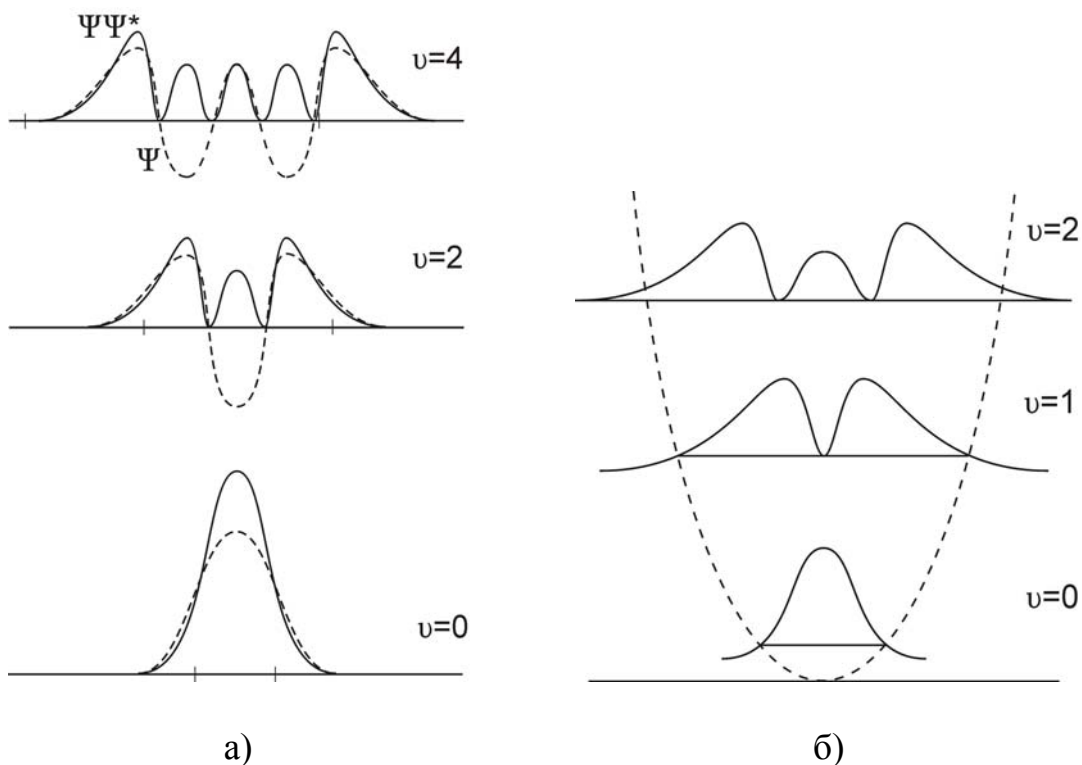


Рисунок 4.8 – Волновые функции гармонического осциллятора:
а) вид волновых функций, б) распределение вероятностей

Согласно классической теории, самое низкое состояние осциллятора это то, при котором система покоится и которое соответствует минимуму потенциальной кривой. По квантовой теории такое состояние противоречит принципу неопределенности Гейзенберга, так как положение и скорость были бы тогда точно известны.

В соответствии с тем, что было сказано выше, в рамках квантовой механики невозможно говорить о собственном колебательном движении с определенной частотой $\nu_{\text{кол}}$, как невозможно говорить об электронных орбитах в атомах, можно дать лишь распределение вероятностей для положения (и импульса). В квантовой механике $\nu_{\text{кол}}$ имеет только формально

значение константы $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}$.

Таким образом, когда говорят о колебательной частоте, подразумевают эту константу, представляющую собой ту частоту, которую имела бы система при классическом движении, а колебательное квантовое число ν дает число узлов соответствующей собственной функции Ψ_ν (т.е. число нулевых значений).

4.3.3. Анггармоничность колебаний и схождение колебательных уровней к границе диссоциации

Рассмотрение колебательного движения молекул, используя модель простого гармонического осциллятора в предположении упругого характера механизма химической связи, т.е. полагая, что связь, подобно пружине, подчиняется закону Гука ($f = -kq$, где f – сила упругости, k – силовая постоянная, $q = \rho - \rho_e$) является приближенным, хотя и чрезвычайно удобно для начала обсуждения колебательных спектров. В этом случае кривая энергии представляет собой параболу и описывается формулой

$$U(q) = \frac{1}{2}kq^2,$$

а частота колебаний

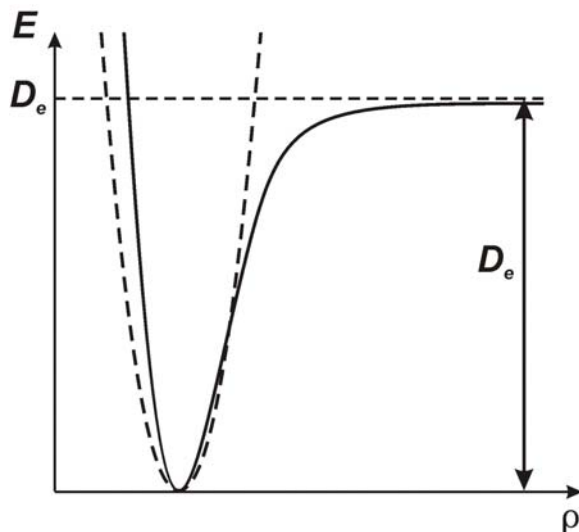
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}.$$

Реальные молекулы не следуют точно законам просто гармонического движения; реальные связи, хотя и упруги, но не столь строго, чтобы абсолютно точно выполнялся закон Гука. Если, например, достаточно сильно растягивать связь между атомами, то она в конце концов разорвется – молекула диссоциирует на атомы. Таким образом, для небольших сжатий и растяжений связь можно считать совершенно упругой, при больших амплитудах, например, больших 10% от длины связи законы движения должны быть намного сложнее. На рис.4.9 представлена схематически идеальная параболическая зависимость (пунктир) и форма энергетической зависимости для типичной двухатомной молекулы. Чисто эмпирическое выражение, которое хорошо описывает кривую этого типа, получено П. Морзе и называется функцией Морзе:

$$U = D_e[1 - \exp(-aq)]^2, \quad (4.45)$$

где $q = \rho - \rho_e$, a – постоянная, характерная для данной молекулы, D_e – энергия диссоциации.

Если в уравнение Шредингера вместо выражения для потенциальной энергии



$$U(q) = \frac{1}{2}kq^2$$

подставить выражение (4.45), то последовательность разрешенных уровней колебательной энергии примет следующий вид:

Рисунок 4.9 – Кривая Морзе: энергия двухатомной молекулы, испытывающей ангармонические растяжения и сжатия

$$E_v = \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2\hbar\omega_e, \quad (4.46)$$

где ω_e – частота бесконечно малых колебаний вблизи точки равновесия – равновесная частота

$$\omega_e = \omega = \sqrt{\frac{k}{M}},$$

а x_e – соответствующая *постоянная ангармоничности*. Следовательно, с ростом колебательного квантового числа v колебательные уровни все более тесно сближаются друг с другом. Формула (4.46) является лишь приближенной; более точные выражения для уровней энергии требуют учета членов более высокого порядка – $\left(v + \frac{1}{2}\right)^3, \left(v + \frac{1}{2}\right)^4$ и т.д. с соответствующими постоянными ангармоничности y_e, z_e и т.д.; быстро уменьшающимися по величине. Эти члены важны лишь при больших значениях v .

Если переписать формулу (4.46) справедливую для ангармонического осциллятора в виде

$$E_v = \hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \left[1 - x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)\right] \quad (4.47)$$

и сравнить с уровнями гармонического осциллятора

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right),$$

то видно, что ангармонический осциллятор подобен гармоническому осциллятору, частота которого постоянно уменьшается с ростом ν .

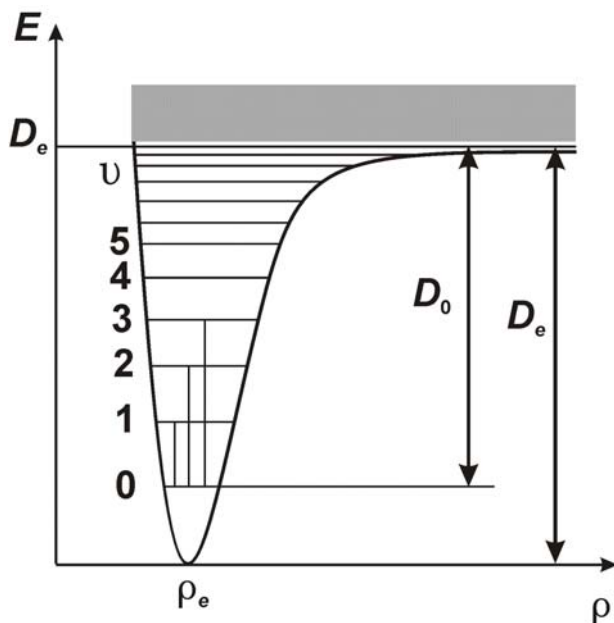
Правила отбора для колебательного квантового числа ν для переходов ангармонического осциллятора имеют вид

$$\Delta\nu = \mp 1, \mp 2, \mp 3 \dots \quad (4.48)$$

Таким образом, по сравнению с гармоническим осциллятором для ангармонического дополнительно возможны переходы с большим изменением колебательного квантового числа ν . Вероятность последних, однако, как предсказывает теория и показывает эксперимент, быстро уменьшается, и сколько-нибудь заметной интенсивностью обладают лишь линии с $\Delta\nu = \mp 1, \mp 2, \mp 3$.

Разность энергий двух соседних колебательных уровней

$$E_{\nu+1,\nu} = \hbar\omega_e[1 - 2x_e(\nu+1)]. \quad (4.49)$$



Частота перехода 0 – 1 равна

$$\omega_{01} = \omega_e - 2x_e\omega_e.$$

Интерес представляет экстраполяции формулы (4.49) границы диссоциации, соответствующей схождению колебательных уровней, то есть обращению в нуль первой разницы в (4.49). Экстраполяция дает для энергии диссоциации

$$D_e = \frac{\hbar\omega_e}{4x_e} \quad (4.50)$$

Рисунок 4.10 – Разрешенные уровни колебательной энергии и некоторые переходы между ними

В формулу (4.45) входит энергия диссоциации D_e отсчитывается от энергии $E_\nu = 0$, т.е. от минимума кривой потенциальной энергии. Реальную энергию диссоциации D_0 следует отсчитывать от уровня $\nu = 0$.

$$D_0 = D_e - E_0 = \frac{\hbar\omega_e}{4x_e} - \frac{1}{2}\hbar\omega_e = \frac{\hbar\omega_e}{4x_e}(1 - 2x_e). \quad (4.51)$$

На рис. 4.10 показаны значения D_0 и D_e .

4.3.4. Колебательно-вращательные спектры

При переходах между колебательными уровнями данного электронного состояния (обычно основного состояния) получаем *колебательный* спектр. Переходы между колебательными уровнями сопровождаются, как правило, одновременными изменениями вращательной энергии. Это и приводит к возникновению *колебательно – вращательных спектров*. Поскольку изменение вращательной энергии малы по сравнению с изменениями колебательной энергии, то в спектрах получаются полосы, соответствующие определенному колебательному переходу, структура которых обусловлена вращательными переходами, – *колебательно – вращательные полосы*. При исследовании спектров с помощью спектральных приборов с малой дисперсией каждая полоса наблюдается в виде широкой линии, которая при увеличении дисперсии распадается на ряд отдельных линий, соответствующих отдельным вращательным переходам.

Изменение энергии при отдельном переходе можно представить, как обычно, в виде

$$\Delta E = E' - E'', \quad (4.52)$$

где E' – энергия верхнего уровня, E'' – энергия нижнего уровня. В первом приближении можно считать, что двухатомная молекула совершает вращения и колебания совершенно независимо, тогда колебательно – вращательная энергия есть просто сумма отдельных энергий

$$E'' = E''_v + E''_r$$

$$E' = E'_v + E'_r$$

При рассмотрении ограничимся переходами между уровнями с малыми ν (пренебрежем ангармонизмом колебаний) при этом E''_v и E'_v будут определяться формулами типа

$$E_v = \hbar \omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right),$$

а для вращательной энергии первым членом типа

$$E_r = BJ(J+1),$$

т.е. считаем молекулу жесткой. (Конечно, не очень логично считать молекулу жесткой и в то же время колеблющейся, но учет нежесткости молекулы приводит лишь к очень слабым изменениям спектра молекулы).

Тогда для энергии излучаемого фотона получим

$$\hbar\omega = \Delta E_v + \Delta E_r = \hbar\omega_v(\nu' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega_v(\nu'' + \frac{1}{2}) + BJ'(J' + 1) - BJ''(J'' + 1). \quad (4.53)$$

В принятом приближении $\omega_{\nu'} = \omega_{\nu''}$ и $B' = B''$. Возможность переходов между колебательно – вращательными уровнями обычных молекул регулируется правилами отбора, которые для *электродипольного излучения имеют вид*

$$\Delta\nu = \nu' - \nu'' = \mp 1 \quad (4.54)$$

(как для чисто гармонических колебаний)

$$\Delta J = J' - J = \mp 1$$

Таким образом, в этом приближении можно считать двухатомную молекулу гармоническим осциллятором, обладающим одной единственной частотой перехода ω_v , а наличие вращения молекулы превращает эту спектральную линию в полосу частот линий с $\hbar\omega = \hbar\omega_v + B[J' \cdot (J' + 1) - J''(J'' + 1)]$.

Поскольку $\Delta E_v \gg \Delta E_r$ испускание фотона может наблюдаться не только при $J' > J''$, но и при $J' < J''$, т.е. в спектре излучения молекулы возникают две ветви частот:

в случае, если $J' \gg J''$, $J' = J'' + 1$ $\Delta J = +1$ ($\Delta J = J' - J''$) энергии фотонов определяются формулой (переход $J + 1 \rightarrow J$)

$$\hbar\omega = \hbar\omega_v + B[(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)] = \hbar\omega_v + 2B(J + 1) = \hbar\omega_v + 2Bk, \quad (4.55)$$

где $k = 1, 2, 3 \dots$, J – вращательное квантовое число нижнего уровня, которое может принимать значения: 0, 1, 2...

Если $J' < J''$ $\Delta J = -1$ формула для энергии фотонов (переход $J - 1 \rightarrow J$) имеет вид

$$\hbar\omega = \hbar\omega_v + B[(J - 1)J - J(J + 1)] = \hbar\omega_v - 2BJ = \hbar\omega_v - 2Bk \quad (4.56)$$

где $k = 1, 2, 3 \dots$

Оба случая можно охватить одной формулой

$$\hbar\omega = \hbar\omega_v \pm 2Bk \quad (4.57)$$

где $k = 1, 2, 3 \dots$

Особо отметим, что k не может быть равным нулю ($\Delta J = \mp 1$). Частоту ω_v – называют *основной частотой*, центром полосы, соответственно линию с частотой ω_v – отсутствующую в спектре – *нулевой линией*. Совокупность линий с высокочастотной стороны от нулевой линии ω_v ($\Delta J = +1$) называют *R-ветвью* колебательно вращательных переходов, линии расположенные с низкочастотной стороны ($\Delta J = -1$) называют *P-ветвью*. В соответствии со знаком k часто называют *R-ветвь* – положительной, *P-ветвь* – отрицательной.

Колебательная часть частоты – ω_v определяет спектральную область, в которой располагается полоса; вращательная часть $\mp 2Bk$ определяет тонкую структуру полосы, т.е. расщепление отдельных линий. Область, в которой располагается колебательно – вращательные полосы, простирается, примерно, от 800 нм до 5 мкм. Из рис. 4.11 видно, что колебательно-вращательная полоса состоит из совокупности симметричных относительно ω_v линий,

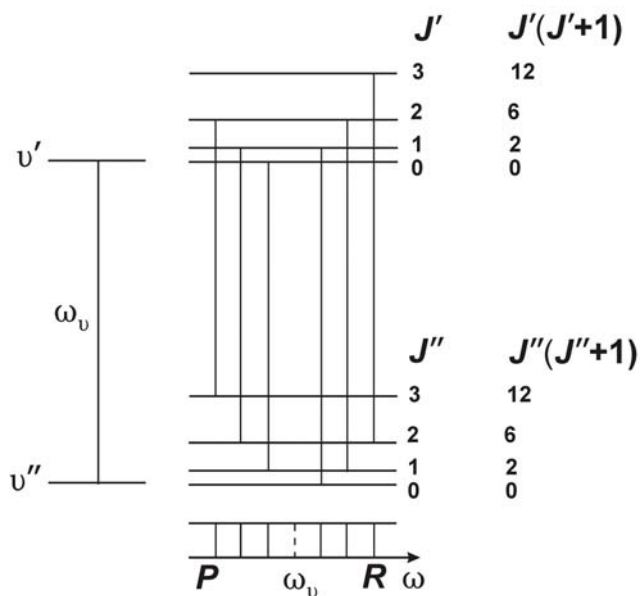


Рисунок 4.11 – Некоторые переходы между колебательно - вращательными энергетическими уровнями двухатомной молекулы и возникающий при этом спектр

отстоящих друг от друга на $2(B/\hbar)$. Только в середине полосы расстояние в два раза больше $4(B/\hbar)$, т.к. линия с частотой ω_v не возникает.

Колебательно-вращательные спектры наблюдаются на опыте только для несимметричных двухатомных молекул – гетероядерных (т.е. молекул, образованных различными атомами). У симметричных молекул дипольный момент равен нулю, что приводит к запрету вращательных и колебательно – вращательных переходов.

Для инфракрасных колебательных полос, наблюдаемых, как правило, в поглощении существенную роль играет распределение интенсивности внутри полос между вращательными линиями. Интенсивности пропорциональны

населенности вращательных уровней. При тепловом равновесии число молекул во вращательных состояниях с заданным значением J будет определяться формулой

$$n_J = n_0(2J+1)e^{-\frac{E_J}{kT}} = n_0(2J+1)e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}, \quad (4.58)$$

где через n_0 обозначена населенность основного вращательного уровня ($J=0$), для которого статический вес $g_0=1$ и $E_0=0$. Тогда интенсивность спектральной линии имеет вид

$$I_{\text{ногл}} = c(2J''+1)e^{-\frac{E_{J''}}{kT}} = c(2J''+1)e^{-\frac{BJ''(J''+1)}{kT}} \quad (4.59)$$

где J'' – вращательное квантовое число, c – постоянная.

При малых J'' ($BJ''(J''+1) \ll kT$), населенность возрастает за счет множителя $(2J''+1)$ определяющего статистический вес вращательного уровня, а затем при больших J'' ($BJ''(J''+1) \gg kT$) быстро убывает за счет показательного множителя. При промежуточных значениях J'' населенность достигает максимума и в обеих ветвях полосы поглощения (R -ветви и P -ветви) наиболее интенсивны линии, соответствующие этим значениям J'' .

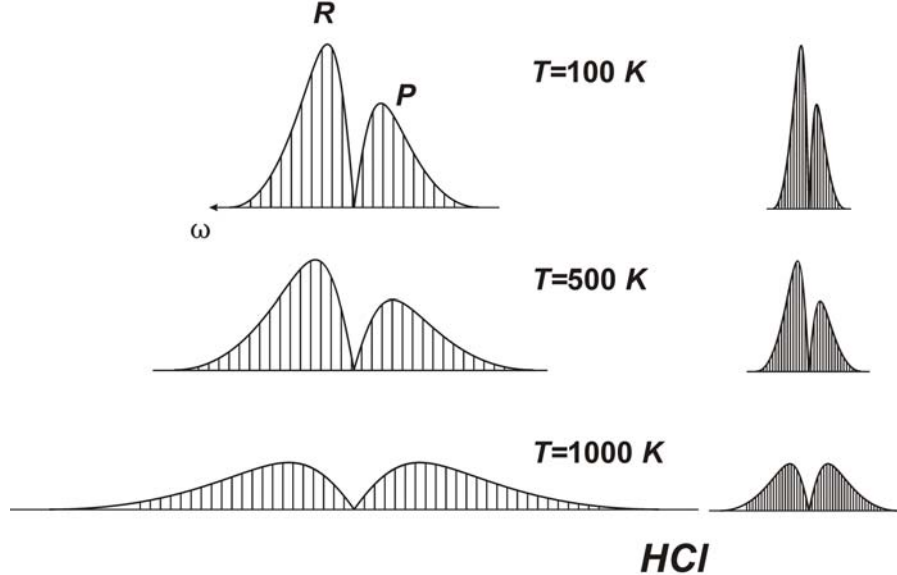


Рисунок 4.12 – Распределение интенсивности в ветвях P и R

Получается не вполне симметричное, из-за асимметрии в схеме (рис. 4.11), картина распределения интенсивности в полосе, изображенная на рис. 4.12, причем расстояние между максимумами растет пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры

$$\Delta\nu \approx \sqrt{T}.$$

При малом разрешении спектрального прибора вращательные линии сливаются и образуется дублет. Из расстояния между максимумами для неразрешенной полосы (рис. 4.12) можно найти приближенное значение постоянной B .

4.4. Электронные спектры двухатомных молекул

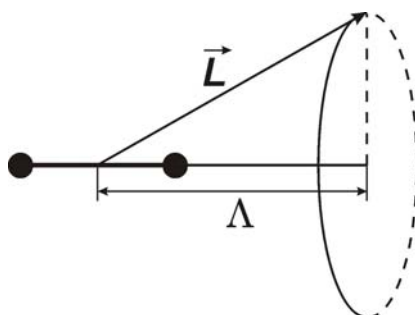
4.4.1. Классификация электронных состояний двухатомных молекул и правила отбора

Классификация электронных состояний двухатомных молекул основана на тех же принципах, что и для многоэлектронных атомов. Для атома типичным является случай нормальной связи, когда квантуются полный орбитальный \vec{L} и полный спиновый \vec{S} моменты количества движения. На полный спиновый момент \vec{S} непосредственно действует только магнитное поле, а на полный орбитальный момент \vec{L} – электрическое и магнитное поле, причем действие электрического поля более существенно.

В молекуле, как и в атоме, существует электрическое и магнитное взаимодействие между электронами, приводящее к векторному сложению моментов. Однако, в отличие от атома, в котором движение электронов происходит в сферически симметричном силовом поле, движение электронов в двухатомной молекуле происходит в поле с осевой симметрией (аксиальной, цилиндрической), причем осью симметрии служит линия, соединяющая ядра. Между ядрами действует сильное электрическое поле. Это поле действует на полный орбитальный момент \vec{L} , вызывая с наглядной точки зрения его прецессию вокруг направления поля (межъядерной оси), рис. 4.13.

В результате полный орбитальный момент \vec{L} перестает квантоваться (т.е. квантовое число L теряет свой смысл) и сохраняется лишь квантование его проекции L_Z на ось молекулы

$$L_Z = m_L \hbar, \quad m_L = |m_{L_1} + m_{L_2}|. \quad (4.60)$$



Энергия состояния молекулы будет существенным образом зависеть от значения проекции орбитального момента.

В электрическом поле состояния, отличающиеся между собой только знаком m_L , имеют одинаковую энергию, т.к. сила, действующая на электрон в электрическом поле

Рисунок 4.13 – Прецессия орбитального момента \vec{L} относительно линии, соединяющей ядра

(в противоположность случаю магнитного поля) не зависит от направления его скорости, т.е. состояния, отличающиеся одно от другого только направлением вращения электронов вокруг межъядерной оси, будут иметь одинаковую энергию. Поэтому в молекулах различную энергию могут иметь только состояния с различными абсолютными значениями $|m_L|$. Принято обозначать абсолютную величину проекции полного орбитального момента через Λ . Квантовое число Λ принимает целые значения

$$\Lambda = |m_L| = 0, 1, 2, 3 \dots L \quad (4.61)$$

и играет для классификации электронных состояний ту же роль, что и квантовое число L для классификации электронных состояний атомов. По аналогии с обозначениями $S, P, D \dots$ состояний с $L = 0, 1, 2 \dots$ состояния с последовательными значениями Λ принято обозначать прописными греческими буквами

$$\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4 \dots \quad (4.62)$$

$$\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma.$$

Практически для двухатомных молекул приходится иметь дело со значениями, Λ не превышающими 2. Чаще всего встречаются нормальные состояния с $\Lambda = 0$, т.е. Σ – состояние, и возбужденные состояния с $\Lambda = 0$ и $\Lambda = 1$, т.е. Σ - и Π - состояния. Состояния молекулы с $\Lambda \neq 0$ являются дважды вырожденными, так как каждое состояние состоит из двух состояний: одно с $m_L = -\Lambda$ и одно с $m_L = \Lambda$. Для молекул результирующий спин \vec{S} играет ту же роль, что и для атомов. Так как электрическое поле не влияет на спин \vec{S} , то в состоянии с $\Lambda = 0$ ($m_L = 0, L = 0$) – Σ состояниях спин не изменяет своего направления в пространстве. В состояниях с $\Lambda \neq 0$ Π, Δ, Φ в результате орбитального движения электронов возникает магнитное поле, направленное *вдоль* межъядерной оси, воздействующее на спин молекулы.

Для электронного спина в молекуле используется те же обозначения, что и в атоме: величина полного спинового момента определяется выражением:

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{S(S+1)}, \quad (4.63)$$

где S – квантовое число полного спина

$$S = \sum_i s_i, \sum s_i - 1, \sum s_i - 2 \dots \frac{1}{2} \text{ или } 0 \quad (4.64)$$

Магнитное поле, направленное вдоль межъядерной оси и обусловленное орбитальным движением электронов вызывает прецессию \vec{S} вокруг межъядерной оси. Проекция спина на межъядерную ось обозначается Σ . По квантовой теории допустимыми значениями являются

$$\Sigma = S, S - 1 \dots -S, \text{ всего } 2S + 1 \text{ значений} \quad (4.65)$$

В противоположность Λ квантовое число Σ может быть как положительным так и отрицательным.

Полный электронный момент относительно межъядерной оси, обозначаемый Ω , получается в результате сложения Λ и Σ проекций орбитального и спинного моментов точно также как полный электронный момент \vec{J} в случае атомов получается путем сложения $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Однако, в то время, как в случае атомов надо производить сложение векторов, в случае молекул это сложение сводится к алгебраическому сложению, так как оба вектора Λ и Σ параллельны прямой, соединяющей ядра (рис. 4.14). Таким образом, для квантового числа результирующего электронного момента относительно межъядерной оси имеем:

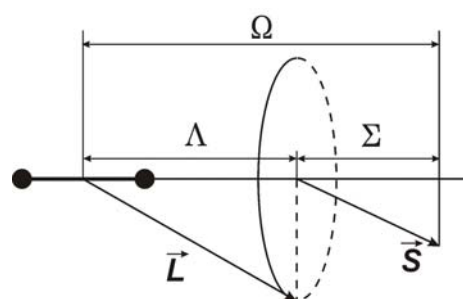


Рисунок 4.14 – Прецессия векторов \vec{L} и \vec{S} относительно межъядерной оси

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \quad (4.66)$$

Если $\Lambda \neq 0$, то имеем $2S + 1$ различных значений $\Lambda + \Sigma$ для данного Λ (т.е. также и для Ω , если $\Lambda \geq S$). В результате взаимодействия с магнитным полем вектора \vec{S} эти различные значения соответствуют несколько различным энергиям молекулярного состояния. Таким образом, как и в случае атомов, терм расщепляется на мультиплет, состоящий из $2S + 1$ компонент. С другой стороны, если $\Lambda = 0$, магнитное поле в направлении межъядерной оси отсутствует (Σ не определено), и вследствие этого расщепление не происходит, Σ – состояния будут одиночными, но как и для атомов мультиплетностью состояний Σ называют число $2S + 1$, совершенно не зависимо от того, будет ли Λ отлично от нуля или нет.

Рассмотрим расщепление терма $\Lambda = 2$, $S = 1$, вследствие спин-орбитального взаимодействия, на мультиплет, на $2S+1$ уровней с различными значениями Ω : Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 .

Мультиплетность указывают верхним индексом слева от символа молекулярного состояния (аналогично обозначению $^{2S+1}L_J$ для атомных уровней), значение Ω нижним индексом справа от символа молекулярного состояния $^{2S+1}\Lambda_\Omega$.

Векторные диаграммы уровней энергии состояния $^3\Delta$ приведены на рис. 4.15.

Как и в случае спин-орбитального взаимодействия в атомах дополнительная энергия уровней мультиплетного терма определяется формулой

$$\Delta E_\Omega = \dot{R}\Lambda\Sigma \quad (4.67)$$

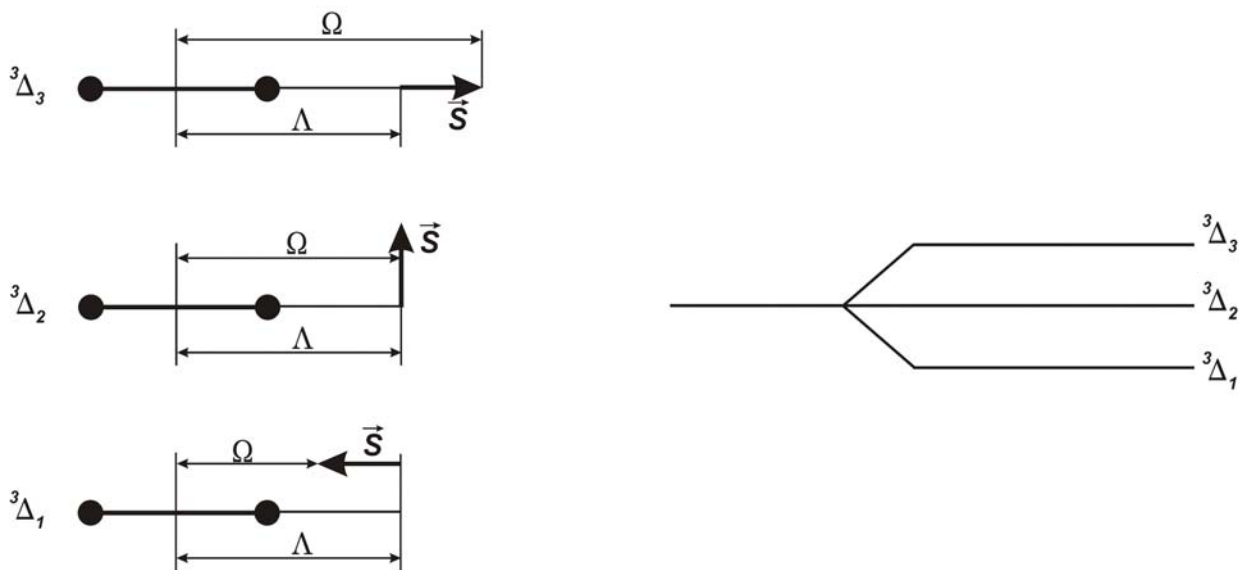


Рисунок 4.15 – Векторные диаграммы уровней энергии для состояния $^3\Delta$ ($\Lambda = 2$, $S = 1$)

Величина расщепления определяется молекулярным фактором мультиплетного расщепления – \dot{R} . В отличие от правила интервалов для мультиплетов в атомных спектрах ($\Delta E_{J, J+1} = A(J+1)$ – правило интервалов Ланде) уровни с различными Ω получаются равноотстоящими

$$\Delta E_{\Omega, \Omega+1} = A\Lambda \quad (4.68)$$

Величина мультиплетного расщепления быстро увеличивается с увеличением числа электронов.

Последовательность уровней молекулы синглетных (дублетных) и триплетных, согласно принятым условным обозначениям, характеризуют как

$$X \text{ (основное состояние)} \quad a, b, c \dots A, B, C, D \dots$$

Например,

$$a^1\Pi, X^1\Sigma, B^3\Pi. \quad (4.69)$$

В классификации молекулярных электронных состояний, кроме значений величин $\Lambda, S, \Sigma, \Omega$, большую роль играют свойства симметрии электронных собственных функций $\psi_{эл}$. Эти свойства симметрии зависят от свойств симметрии молекулы (но не идентичны им).

Для атомной молекулы всякая плоскость, проходящая через прямую, соединяющую ядра является плоскостью симметрии (смотри рис.4.16). По отношению к отражению в плоскости симметрии, проходящей через ось молекулы, электронные состояния разделяются на симметричные, обозначаемые символом «+» и антисимметричные – символом «-». По ряду соображений такая классификация имеет смысл только для Σ -состояний.

Если оба ядра в молекуле имеют одинаковый заряд ($O^{16}O^{16}$, или $O^{16}O^{18}$) – гомоядерные молекулы, то поле в котором движутся электроны имеет кроме оси симметрии, также вместе центр симметрии (или плоскость симметрии, перпендикулярную межъядерной оси).

Электронные состояния делятся по отношению к отражению в начале координат на четные и не четные, аналогично тому, как это имеет место для электронных состояний атомов по отношению к отражению в точке, где находится ядро. Центром симметрии, для молекул, является середина межъядерного расстояния, то есть любая точка в молекуле, находится ли она на межъядерной оси или вне ее, соответствует такая же диагонально противоположная точка. Процесс меняющий местами эти две точки, называется инверсией. Для координат всех электронов при инверсии имеем преобразование $x' \rightarrow -x$, $y' \rightarrow -y$, $z' \rightarrow -z$ (Рис. 4.16, б).

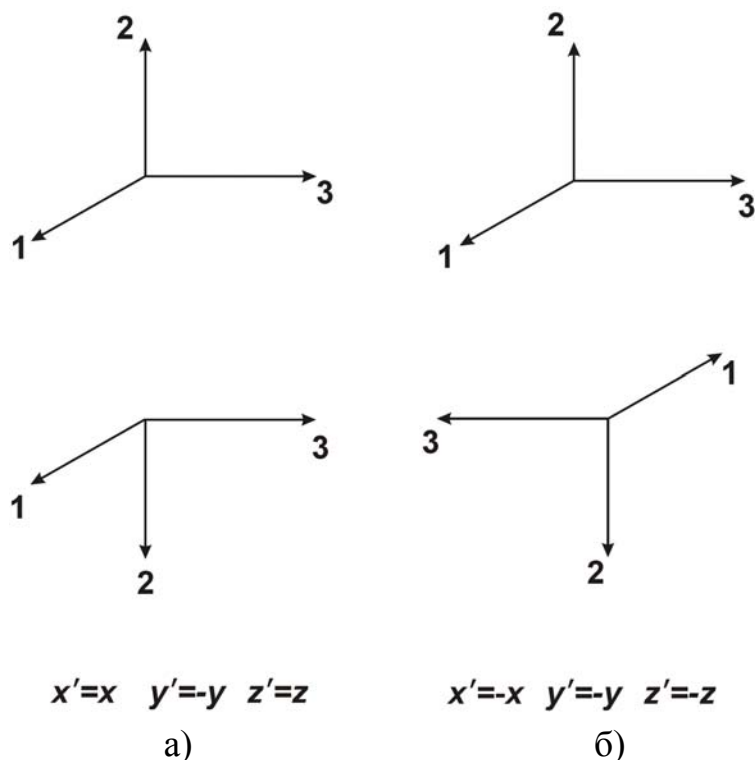


Рисунок 4.16 – Действие операций симметрии:

а) отражение в начале координат,

б) отражение в плоскости, проходящей через межъядерную ось

Четные состояния обозначаются прибавлением к символу термина индекса g , не четные u . Таким образом, в случае гомоядерных молекул имеем термы $\Sigma_g^+ \Sigma_g^-$, $\Pi_g \Delta_g$, $\Sigma_u^+ \Sigma_u^-$, $\Pi_u \Delta_u$. Например основные состояния для молекулы C_2 : $X^3\Pi_4$, молекулы I_2 : $X^1\Sigma_g^+$. На рис. 4.17 приведены потенциальные кривые основного и возбужденного состояния для Br_2 .

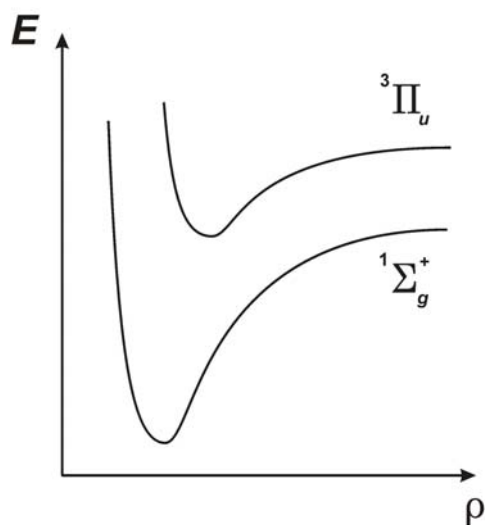


Рисунок 4.17 – Потенциальные кривые основного и

возбужденного состояния молекулы Br₂

При переходе между двумя электронными состояниями, как правило, одновременно изменяются и колебательная и вращательная энергия. Полное изменение энергии можно записать как

$$\Delta E_{пол} = \Delta E_{эл} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вращ}$$

Электронные спектры наблюдаются у всех молекул, так как изменение распределения электронов в молекуле всегда сопровождается изменением ее дипольного момента. Так гомоядерные молекулы (H₂, Br₂ и т.д.), не имеющие ни вращательных, ни колебательно-вращательных спектров, обязательно проявятся в электронном спектре. Каждый электронный переход между двумя электронными термами характеризуется определенной колебательной структурой, состоящей из совокупности полос, а каждая полоса характеризуется определенной вращательной структурой, представляя совокупность отдельных линий.

Переходы между энергетическими уровнями в двухатомных молекулах определяются правилами отбора для дипольного излучения. Важнейшей характеристикой электронных состояний молекулы является квантовое число Λ , определяющее величину проекции орбитального момента количества движения на ось молекулы и равное абсолютному значению этой проекции. Для Λ справедливо общее правило отбора

$$1) \Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0, \pm 1, \quad (4.70)$$

разрешающее переходы

$$\Sigma - \Sigma, \Sigma - \Pi, \Pi - \Pi \text{ и т.д.}$$

Отметим, что обычно при обозначении электронных переходов сначала пишут символ верхнего состояния, а затем нижнего, и, соответственно, переходы записываются как $\Lambda' - \Lambda''$. Например $\Sigma - \Pi$ обозначает переход между верхним Σ -состоянием и нижним Π -состоянием.

Правило отбора для спинового квантового числа S

$$2) \Delta S = 0 \quad (4.71)$$

является приближенным и нарушается для тяжелых молекул типа I₂, Br₂ и т.д., в силу значительного спин - орбитального взаимодействия.

Из правил отбора (4.70) и (4.71) следует правило отбора для проекции на ось молекулы полного электронного момента Ω , равного сумме проекций спинового Σ и орбитального моментов

$$3) \Omega = |\Lambda + \Sigma| = 0, \pm 1. \quad (4.72)$$

Существуют ограничения и по симметрии. Переход из Σ^+ -состояния может происходить только в другие Σ^+ -состояния (или естественно в Π -состояние) и, соответственно, из Σ^- -состояние только в Σ^- -состояние (или в Π -состояние): другими словами

$$4) \Sigma^+ - \Sigma^+, \Sigma^- - \Sigma^-, \quad (4.73)$$

Для молекул, обладающих центром симметрии (гомоядерных) четные электронные состояния комбинируют с нечетными

$$5) g \leftarrow u. \quad (4.74)$$

4.4.2. Колебательная структура электронных переходов

Изменение колебательной энергии приводит к появлению «грубой», а изменение вращательной – к появлению «тонкой» структуры электронных переходов. Пренебрежем сначала вращательной «тонкой» структурой и рассмотрим колебательную структуру электронно-колебательных переходов. Положение полос колебательной структуры определяется разностью $\Delta E_{\text{кол}} = E'_{\text{кол}} + E''_{\text{кол}}$ энергии колебаний $E'_{\text{кол}}$ верхнего и энергии колебаний $E''_{\text{кол}}$ нижнего электронного уровня, которые можно представить в виде

$$E'_{\text{кол}} = \hbar \omega'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (4.75)$$

$$E''_{\text{кол}} = \hbar \omega''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \right].$$

(Энергии отсчитываются от минимума соответствующих кривых потенциальной энергии при $\rho = \rho_e$). Значения постоянных ω_e – равновесной частоты ангармонической системы (частоты бесконечно малых колебаний вблизи точки равновесия $\omega_e = \omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$), x_e – коэффициентов ангармоничности, для различных электронных состояний в общем случае различны.

При переходе между электронными состояниями по существу не действуют правила запрета на изменение колебательного квантового числа ν и в принципе могут комбинировать колебательные уровни с любой разностью колебательных квантовых чисел

$$\Delta\nu = 0, \mp 1, \mp 2, \mp 3... \quad (4.76)$$

Полная система колебательных полос для заданного электронного состояния получается, если менять как ν' так и ν'' . Если обозначить значения колебательного квантового числа верхнего (нижнего) колебательного уровня ν' (ν''), то набор переходов с этого уровня на все колебательные уровни нижнего (верхнего) уровня называют ν'' – прогрессией (рис. 4.18, а) (ν' – прогрессией рис. 4.18, б), или полосой (поскольку при низкой разрешении спектрального прибора каждая из линий этого набора будет казаться широкой и размытой).

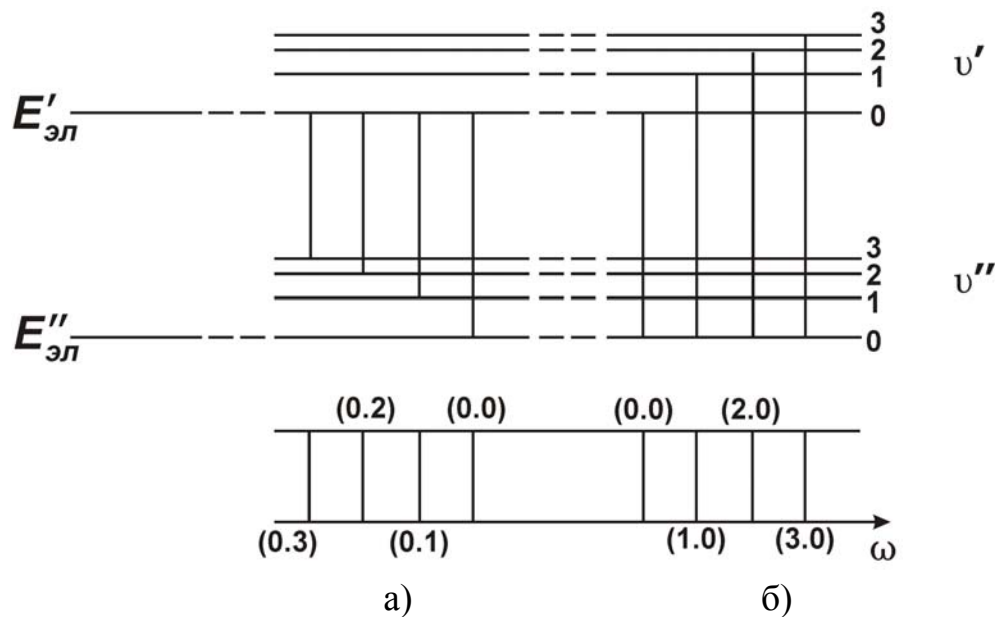


Рисунок 4.18 – Система электронно-колебательных полос:
а) ν'' - прогрессия. б) ν' - прогрессия

Для отдельных переходов в полосе приняты обозначения (ν', ν'') , (первым верхнее состояние), т.е. для ν' -прогрессии (0,0); (1,0); (2,0)... и для ν'' – прогрессии (0,0); (0,1); (0,2)... С ростом частоты частотный интервал между линиями в полосе увеличивается (ν'' -прогрессия) или уменьшается (ν' – прогрессия). Это является прямым следствием ангармоничности высоких колебательных состояний, которые и обуславливают схождение возбужденных колебательных уровней. Резкий край в полосе называется *кантом* полосы.

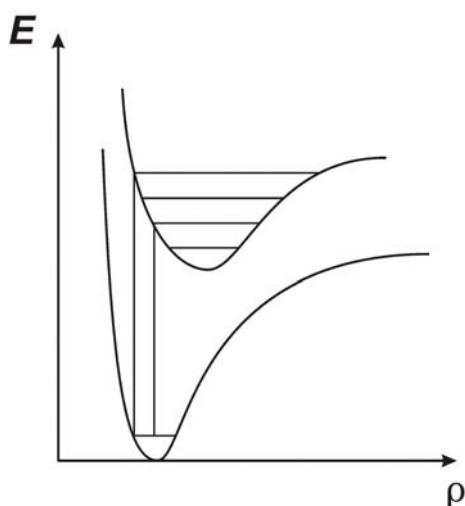
Поскольку спектр испускания (поглощения) состоит из множества спектральных линий и полос, то для облегчения расшифровки спектров пользуются так называемыми таблицами или схемами Деландра. Горизонтальные ряды этой схемы представляют волновые числа ν' ($\omega = 2\pi\nu = 2\pi c \nu'$), соответствующие спектральным линиям ν'' -прогрессий, а вертикальные столбцы волновые числа ν' -прогрессии.

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2	3	...
0	$\nu' \text{ (cm}^{-1}\text{)}$				
1					
2					
3					
...					

На основе опытных данных по положению линий в данной полосе и по положению самой полосы в спектре могут быть определены частоты колебаний ω_e и постоянные ангармоничности x_e для основного и возбужденного состояний, что позволяет получить сведения о силе связи в различных состояниях молекулы, даже если эти состояния неустойчивы, и живут короткое время.

4.4.3. Относительные интенсивности электронно-колебательных полос. Принцип Франка-Кондона

Общий характер распределения интенсивности в системе электронно-колебательных полос можно получить, исходя из принципа Франка-Кондона, основанного на рассмотрении кривых потенциальной энергии комбинирующих электронных состояний.



Согласно первоначальной полуклассической идеи Франка, этот принцип можно сформулировать следующим образом.

Электронный переход состоит в перестройки электронных оболочек и происходит настолько быстро, что за время перехода колеблющаяся молекула не успевает заметно изменить свое межъядерное расстояние ρ .

Другими словами квантовый переход, обусловленный поглощением (излучением) кванта света, переводит молекулу на верхнее (нижнее) электронное состояние с тем же значением ρ между ядрами, при их скорости равной нулю. Данному условию удовлетворяют поворотные точки потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний, лежащих на границе кривых потенциальной энергии (рис. 4.19) одной вертикальной линии.

Кондон обосновал этот принцип с помощью квантовой механики. Интенсивности пропорциональны квадратам моментов перехода. Пренебрегая вращением, момент перехода в первом приближении можно представить в виде

$$P_{e'v'e''v''} = P_{e'e''} \int \psi_{v'}^*(\rho) \psi_{v''}(\rho) d\rho,$$

где

$$P_{e'e''} = \int \psi_{e'}^* M_e \psi_{e''} d\tau_e$$

– электронный момент перехода, независящий от межъядерного расстояния ($d\tau_e$ – координат электронов). Относительные интенсивности, таким образом, в этом приближении, будут пропорциональны квадрату модуля интеграла перекрывания колебательных волновых функций

$$\left| \int \psi_{v'}^*(\rho) \psi_{v''}(\rho) d\rho \right|^2. \quad (4.77)$$

На рис. 4.20 приведены колебательные волновые функции для уровней с $v'=0, 1, 2$ и $v''=0$. Из рисунка следует, что качественно интеграл перекрывания (4.77) достигает максимума при переходе из основного состояния электронно-колебательного состояния ($v''=0$) в возбужденное состояние с $v'=2$.

Условие равенства расстояний между ядрами для поворотных точек потенциальных кривых оправдывается тем лучше, чем больше колебательные квантовые числа комбинирующих

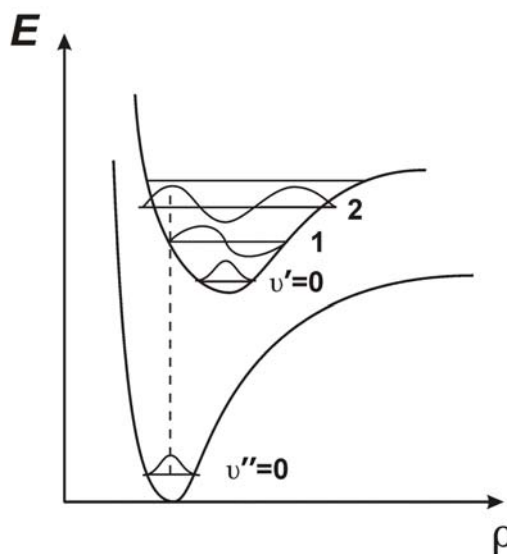


Рисунок 4.20 – Колебательные волновые функции для комбинирующих электронно-колебательных уровней

уровней. В качестве иллюстрации рассмотрим три различных случая довольно высокой интенсивности полос, объясняющихся с помощью квантовой механики, как связанные со случайным значительным перекрыванием двух колебательных волновых функций (рис. 4.21).

Случай (а) – верхнее электронное состояние имеет то же равновесное межъядерное расстояние, что и нижнее. Поскольку, согласно принципу Франка – Кондона, межъядерное расстояние за время перехода не изменяется, то на диаграмме $E-\rho$ переход должен совершаться вертикально, и если молекула находилась в основном электронном ($E''=0$) и колебательном ($\nu''=0$) состояниях, то наиболее вероятным будет переход, отмеченный на рис. 4.21,а вертикальной линией. Это означает, что в прогрессии $\nu''=0$ наиболее сильной будет линия (0,0) – перехода. Однако квантовая механика утверждает только, что вероятность нахождения колеблющегося атома в состоянии $\nu''=0$ является наибольшей при равновесном межъядерном расстоянии, вместе с тем существует некоторая, хотя и малая вероятность обнаружения атома и в крайних точках его колебательного движения. Отсюда следует, что имеется некоторая вероятность осуществления переходов, начинающихся из крайних точек состояния $\nu''=0$ и заканчивающихся поэтому в состояниях $\nu'=1,2\dots$ Однако интенсивность таких переходов (1,0), (2,0) и т.д. быстро падает, что показано в нижней части рис. 4.21,а.

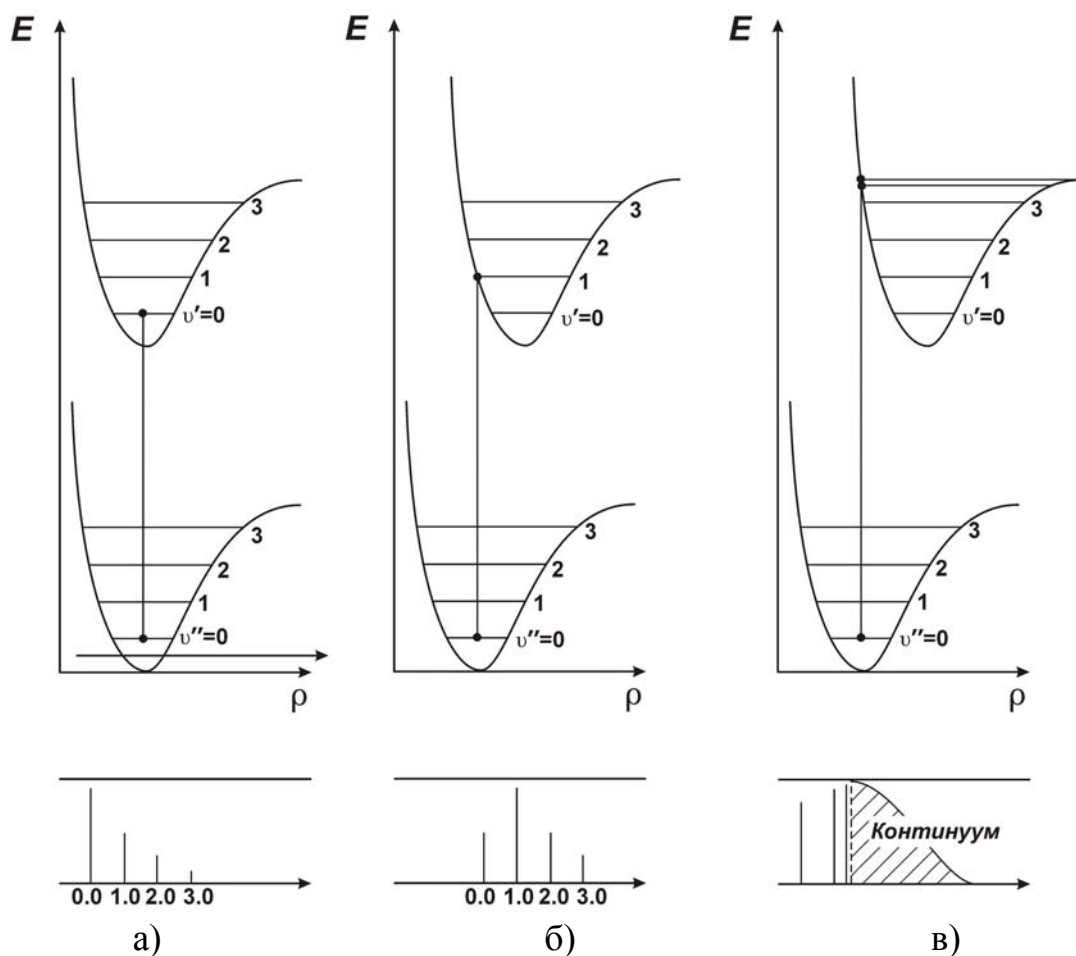


Рисунок 4.21 – Демонстрация принципа Франка-Кондона для различных ситуаций :

а) межъядерные расстояния в верхнем и нижнем состояниях равны,

б) межъядерные расстояния в верхнем состоянии несколько больше, чем в нижнем,

в) межъядерные расстояния в верхнем состоянии намного больше, чем в нижнем

Случай (б) – верхнее электронное состояние имеет несколько большее межъядерное расстояние, чем основное. Теперь с наибольшей вероятностью вертикальный переход из состояния $v''=0$ приведет к более высокому верхнему колебательному состоянию, номер которого зависит от разницы между межъядерными расстояниями в верхнем и нижнем состояниях (на рис. 4.21,б $v'=1$). Соответственно переходы в более низкие или в более высокие состояния будут менее интенсивными.

Случай (в) – межъядерное расстояние в верхнем состоянии значительно больше, чем в нижнем, и поэтому переходы могут происходить как на колебательные уровни с высокими значениями v' , так и в состояния, энергия которых превышает энергию диссоциации данного возбужденного состояния. Из этих последних состояний молекула диссоциирует за времена, меньшие периода колебаний, и поскольку образовавшиеся при этом атомы могут иметь любое значение кинетической энергии, то переходы не квантуются, и в результате в спектре наблюдается континуум (непрерывный спектр), что и показано в нижнем рис. 4.21,в.

В случае спектров испускания и спектров поглощения из возбужденного колебательного состояния ситуация гораздо сложнее, поскольку теперь переходы могут происходить из окрестностей обеих точек поворота колебательного движения; следовательно, каждая прогрессия будет иметь два максимума интенсивности, которые совпадут между собой только в том случае, если равновесные межъядерные расстояния обоих состояний одинаковы.

4.4.4. Вращательная структура электронных переходов

Электронный спектр двухатомной молекулы состоит из одной или нескольких серий, сходящихся к пределу линий – это есть «грубая» колебательная структура электронного перехода. Каждая из линий в спектре кажется широкой и размытой, если разрешение спектрального прибора невелико. При достаточно высокой дисперсии прибора линии в спектре будут распадаться на большое число близко расположенных линий. Так проявляется «тонкая» вращательная структура спектра. Полная энергия двухатомной молекулы равна при этом

$$E_{пол} = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ}$$

Ограничимся основным членом для вращательной энергии $E_{вращ} = BJ(J+1)$, то есть пренебрежём малой поправкой на центробежное растяжение. Тогда для изменения полной энергии

$$\Delta E_{пол} = \Delta(E_{эл} + E_{кол}) + [B'_v J'(J'+1) - B''_v J''(J''+1)], \quad (4.78)$$

где B – вращательные постоянные, а J – вращательные квантовые числа.

Вращательные постоянные для верхнего B' и нижнего B'' состояний, как правило, различны и лишь в некоторых случаях приближенно совпадают. При этом их основное различие определяется различием электронных состояний, а именно, изменением равновесного расстояния ρ_e между ядрами при переходе молекулы из одного электронного состояния в другое. При электронном возбуждении молекулы ρ_e обычно увеличиваются, что приводит к увеличению момента инерции и уменьшению вращательной постоянной. В общем случае, трудно сказать, какое из двух значений B будет больше. Частота спектральной линии, соответствующая изменению энергии $\Delta E_{пол}$ по (4.78) запишется

$$\omega_{спектр} = \omega(\nu', \nu'') + \Delta[BJ(J+1)], \quad (4.79)$$

где $\omega(\nu', \nu'')$ обозначает частоту электронно-колебательного перехода. Эта частота соответствует какому-нибудь одному из переходов, например (0,0) или (1,0) и т.д.

При электронных переходах, в общем случае, для вращательного квантового числа J имеет место обычное правило отбора для моментов количества движения

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

Имеется дополнительный запрет: состояние с $J=0$ не может переходить в другое состояние с $J=0$. Кроме того, если и верхнее и нижнее электронные состояния являются $^1\Sigma$ – состояниями (то есть состояниями у которых нет электронного момента количества движения относительно межъядерной оси), то правилом отбора является условие

$$\Delta J = \pm 1 \text{ для } ^1\Sigma - ^1\Sigma \text{ переходов.}$$

Таким образом, при переходах между $^1\Sigma$ – состояниями в спектре присутствуют только P - и R -ветви, тогда как для других переходов дополнительно появляются еще и Q -ветви ($\Delta J = 0$).

При дальнейшем обсуждении вращательной тонкой структуры отметим, что оно аналогично тому, которое проводилось для колебательно-вращательного спектра, за исключением того что B' и B'' будут теперь относиться к верхнему и нижнему электронным (а не колебательным) состояниям.

Так для P - и R -ветвей имеем:

$$1) R\text{-ветвь } \Delta J = J' - J'' = +1, \Delta E = \omega_0(\nu', \nu'') + (B' + B'')J' + (B' - B'')J'^2; \quad (4.80)$$

$$2) P\text{-ветвь } \Delta J = J' - J'' = -1, \Delta E = \omega_0(\nu', \nu'') - (B' + B'')J'' + (B' - B'')J''^2. \quad (4.81)$$

Если ввести целое число m такое, что

$$m = J' \text{ для } R\text{-ветви, } m = 1, 2, 3 \dots$$

$$m = -J'' \text{ для } P\text{-ветви, } m = -1, -2, -3 \dots,$$

то формулы (4.80) и (4.81) можно объединить в одну

$$\Delta E = \omega_0(\nu', \nu'') + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \quad (4.82)$$

Здесь в $\omega_0(\nu', \nu'')$ – частота электронно-колебательного перехода, соответствующая $m = 0$ (частота нулевой линии, отсутствующей в спектре, то есть в центре полосы нет линий ни в P - ни R -ветви).

На рис.4.22 представлен вид P - и R -ветвей полосы для случая, $B' < B''$.

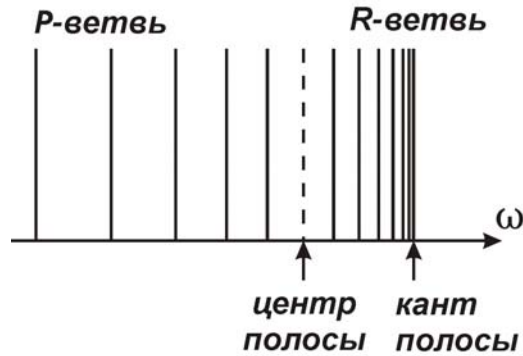


Рисунок 4.22 – Тонкая вращательная структура электронно-колебательного перехода в двухатомной молекуле

В общем случае происходит наложение всех трех P -, R - и Q -ветвей, что приводит к сложной структуре полосы. Точка, в которой расстояния между линиями в полосе становятся равными 0, называется *кантом* полосы (см. рис.4.22).

Если $B' > B''$, то кант образуется в P -ветви и соответствует длинноволновой границе полосы.

Расстояние канта от нулевой линии получается, если в (4.82) положить $\frac{\partial \omega}{\partial m} = 0$, что дает

$$m_{\text{кант}} = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')} \quad (4.83)$$

При подстановке этого выражения обратно в (4.82) получается расстояние канта от нулевой полосы

$$\omega_{\text{кант}} - \omega_0 = -\frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} \quad (\text{для } P\text{- и } R\text{-ветвей}) \quad (4.84)$$

На опыте при расшифровке спектров частоту нулевой линии, если полоса не разрешена или разрешена не полностью, не удастся определить и приходится измерять положение канта.

В заключение отметим, что применение в качестве источников излучения лазеров позволяет селективно возбуждать отдельные электронно-

колебательно-вращательные переходы. Так например, излучение аргонового лазера (Ar^+ -лазер) на длине волны $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ возбуждает переход

$$X^1\Sigma_g(\nu'' = 1; J'' = 98) \rightarrow B^3\Pi_u(\nu' = 58; J' = 99)$$

в молекуле йода (I_2).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1'. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия: Общие вопросы спектроскопии / М. А. Ельяшевич / – М.: КОМКНИГА, 2006.
2. Кондиленко И. И., Коротков П. А. Введение в атомную спектроскопию / И.И. Кондиленко. – Киев: «Віща школа», 1976.
3. Бенуэл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэл. – М.: Мир, 1985.
4. Малышев В. И. Введение в экспериментальную спектроскопию / В. И. Малышев. – М.: Наука, 1985.
5. Собельман. И. И. Введение в теорию атомных спектров. / И. И. Собельман. – М.: Наука, 1977.
6. Шпольский Э. В. Атомная физика. т.1. / Э. В Шпольский Э. В – М.: Наука, 1974 г.
7. Шпольский Э. В. Атомная физика. т.2. / Э. В Шпольский Э. В – М.: Наука, 1974 г.
8. Грибов Л. А.. Введение в молекулярную спектроскопию / Л. А. Грибов – – М.: Наука, 1976 г
9. Савельев И. В. Курс общей физики т.2 / И. В. Савельев – М.: Высшая школа, 1999.